

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

ANNÉE 1925-1926

N° 16

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES CIMENTS DENTAIRES**

THÈSE

pour l'obtention du diplôme de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

(PHARMACIE)

présentée et soutenue le lundi 5 juillet 1926

PAR

M^{lle} Blanche DUBOIS

Pharmacien

JURY

MM. GUERBET, *Président.*
GRIMBERT, *Professeur.*
DAMIENS, *Agrégé,*

ÉDITIONS SEMAINE DENTAIRE

12, RUE DE HANOVRE, 12

—
1926



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551826_0013

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
des
CIMENTS DENTAIRES

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

ANNÉE 1925-1926

N° 16

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES CIMENTS DENTAIRES**

THÈSE

pour l'obtention du diplôme de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

(PHARMACIE)

présentée et soutenue le 1^{er} juillet 1926

PAR

M^{lle} Blanche DUBOIS

Pharmacien

JURY

MM. GUERBET, *Président.*
GRIMBERT, *Professeur.*
DAMIENS, *Agrégé,*

ÉDITIONS SEMAINE DENTAIRE
12, RUE DE HANOVRE, 12

1926



Personnel de la Faculté de Pharmacie

ADMINISTRATION

MM. RADAIS, *Doyen*, O. ✱, Q I.
PERROT, *Assesseur*, O. ✱, Q I.
G. DURSENT, *Secrétaire*, ✱, Q I.

PROFESSEURS

MM. GUIGNARD, Membre de l'Institut, C. ✱, Q I.	Botanique Générale.
H. GAUTIER, O. ✱, Q I.	Chimie minérale.
RADAIS, O. ✱, Q I.	Cryptogamie et Microbiologie.
BÉHAL, Membre de l'Institut, C. ✱, Q I.	Chimie organique.
PERROT, O. ✱, Q I.	Histoire Naturelle des Médicaments.
COUTIÈRE, ✱, Q I.	Zoologie.
BERTHELOT, Membre de l'Institut, Q I.	Physique.
GRIMBERT, ✱, Q I.	Chimie biologique.
LEBEAU, O. ✱, Q I.	Pharmacie chimique.
DELÉPINE, O. ✱, Q I.	Hydrologie et hygiène.
GUERBET, ✱, Q I.	Toxicologie.
BOUGAULT, ✱, Q I.	Chimie analytique.
GORIS, ✱, Q I.	Pharmacie galénique.

Doyens honoraires : MM. GUIGNARD, C. ✱, Q I.

et H. GAUTIER, O. ✱, Q I.

Professeurs honoraires : MM. MOUREU, G. O. ✱, Q I.

et A. VILLIERS, ✱, Q I.

CHARGÉS DE COURS

MM. TASSILLY, ✱, Q I.	Minéralogie.
MARC HONNORAT, ✱, Q I.	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LUTZ, ✱, Q I.	Cryptogamie.
GUÉRIN, ✱, Q I.	Botanique.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. SOMMELET, ✱, Q I.	MM. LUTZ, ✱, Q I.
DAMIENS, Q I.	LAUNOY, ✱, Q I.
TASSILLY, ✱, Q I.	HÉRISSEY, ✱, Q I.
GUÉRIN, ✱, Q I.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ, ✱, Q I.	Chimie générale.
COUSIN, ✱, Q I.	Chimie analytique.
SOUÈGES, Q I.	Micrographie.
LEROUX, Q I.	Physique.
DEVAL, Q I.	Microbiologie.
FRANÇOIS, ✱, Q I.	Travaux généraux de 4 ^e année.

Bibliothécaire en Chef : M. BEAULIEUX, Q I.

Bibliothécaire honoraire : M. P. DORVEAUX, Q I.

A Monsieur MARCEL GUERBET

Professeur à la Faculté de Pharmacie

Pharmacien des Hôpitaux de Paris

Chevalier de la Légion d'honneur

En hommage de ma respectueuse reconnaissance.

INTRODUCTION — DÉFINITION CLASSIFICATION

Ayant eu l'occasion, antérieurement puis parallèlement à nos études de pharmacie, de fréquenter un milieu dentaire, nous avons tout naturellement été tenté de diriger nos recherches vers l'étude d'un des médicaments ou produits paramédicamenteux utilisés dans cette thérapeutique médicale spéciale. La plupart ne présentaient qu'un intérêt d'ordre odontologique ou stomatologique pur. Mais bientôt la question des ciments dentaires retint d'autant plus notre attention que nous constations, parmi les stomatologistes, le regret unanime de n'employer que des produits étrangers et de ne pas rencontrer un produit français qui ne leur fût équivalent.

Ce produit, nous n'avons pas songé à l'établir. Notre travail est purement analytique, quelques essais de synthèse n'ayant d'autre prétention que de vérifier une théorie de la prise. Notre effort sera cependant récompensé si les quelques notions que nous avons pu réunir servaient de guide à d'autres recherches sur un chemin que nous avons trouvé si obscur au début de nos travaux, et contribuaient au développement en France d'une industrie fort intéressante.

Nos recherches ont été poursuivies au laboratoire de Toxicologie de la Faculté de Pharmacie de Paris. Nous prions Monsieur le Professeur GUERBET de croire à notre

vive reconnaissance pour l'intérêt qu'il a pris à ce travail et pour les conseils éclairés qu'il nous a prodigués. Monsieur FABRE, préparateur du Cours de Toxicologie, voudra bien trouver ici l'expression de nos remerciements, car son aide nous fut parfois fort utile pour la résolution de ces problèmes complexes. Les examens spectrographiques ont été pratiqués au Laboratoire de l'Identité Judiciaire grâce à l'aimable hospitalité offerte par Monsieur BAYLE, que nous prions de bien vouloir agréer nos sentiments de gratitude pour l'aide précieuse qu'il nous a apportée. Monsieur le Docteur LAFAY nous a prodigué ses encouragements de façon si amicale, aussi bien au cours de nos études que pendant notre travail de laboratoire, que nous sommes heureux de profiter de cette occasion pour lui en témoigner notre profonde gratitude.

Le terme général de ciments s'applique aux variétés de chaux argileuses qui, traitées convenablement dans l'industrie, se solidifient rapidement en présence de l'eau. En art dentaire, il désigne la poudre et le liquide dont la combinaison extemporanée donne des matières d'obturation ou de scellement. Par extension, on donne encore communément le nom de ciment au produit de combinaison qui en résulte.

Selon la composition du liquide acide et de la poudre basique, on obtient des produits à prise plus ou moins rapide et d'une dureté variable. Le mélange pâteux, semi-cristallin, adopte la forme des cavités où il est introduit, puis durcit en quelques minutes par transformation en un ciment de cristaux finement enchevêtrés. Aux qualités de dureté, essentielles pour leur utilis-

tion dans l'obturation dentaire, s'ajoutent des qualités adhésives justifiant leur emploi comme substances de scellement.

Tels sont les caractères communs à tous les ciments dentaires qui ne constituent pas un groupe de composés très homogène. En effet, les caractères de dureté, de plasticité, de lenteur de prise, peuvent être obtenus avec des substances très diverses et l'on conçoit la multitude des formules proposées.

La classification de tels produits est difficile et ne correspond certes à rien d'absolu. D'une façon générale, les composés entrant dans la constitution des ciments appartiennent à la chimie minérale. On y ajoute parfois des substances d'origine organique.

Ainsi que nous l'avons signalé, ces ciments proviennent de la neutralisation de liquides acides au moyen de poudres constituées par des mélanges d'oxydes métalliques. De la réaction résulte la formation d'un sel ayant les qualités requises pour son emploi en art dentaire.

Le produit acide généralement employé est l'acide orthophosphorique, à une concentration variable, et contenant parfois de l'acide pyrophosphorique. Une partie de l'acidité est d'ailleurs souvent neutralisée, dans le liquide, par des quantités plus ou moins grandes d'oxydes métalliques.

La poudre destinée à être mélangée au liquide est composée par de l'oxyde de zinc, ou de la silice et de l'alumine additionnés d'autres oxydes métalliques, tels que l'oxyde de bismuth, l'oxyde de cuivre et les oxydes alcalino-terreux.

En dehors de ces ciments renfermant de l'acide phosphorique, on utilise aussi des ciments qui n'en contiennent point. Tels sont les ciments à l'oxychlorure et au sulfate de zinc et à l'oxychlorure de magnésium. Aussi a-t-on coutume de classer les ciments de la façon suivante :

1° *Ciments au phosphate de zinc.*

Ces ciments sont très peu irritants pour les tissus pulpaire et jouissent d'une adhésivité remarquable. S'ils sont inutilisables pour les obturations visibles, en raison de leur apparence opaque et terne, ils constituent un intermédiaire excellent entre la dentine parapulpaire et l'obturation métallique.

2° *Ciments au phosphate de cuivre.*

L'addition de phosphate de cuivre au phosphate de zinc donne un ciment possédant à la fois les propriétés adhésives et résistantes du phosphate de zinc et les propriétés antiseptiques du phosphate de cuivre. Ces caractères en feraient un obturateur idéal si la couleur noire de ces ciments n'en limitait l'emploi aux cavités dissimulées.

3° *Ciments au phosphate d'aluminium.*

Les ciments au phosphate d'aluminium, bien que rarement employés, sont particulièrement résistants. On a réalisé cette qualité en ajoutant du phosphate d'aluminium à la poudre de phosphate de zinc.

On peut reprocher à tous ces ciments d'être opaques et de ne pas créer une harmonie parfaite avec l'émail. Aussi emploie-t-on fréquemment une quatrième sorte de ciments : les ciments au silicate.

4° *Ciments au silicate.*

Ils sont doués d'une résistance et possèdent une transparence remarquable, justifiant leur emploi pour les reconstitutions esthétiques et durables. Ce terme peut paraître impropre étant donné la composition que nous en donnerons ultérieurement, composition présentant quelque analogie avec les ciments précédents. Ils sont cependant assez modifiés par la silice pour constituer une variété bien distincte.

5° *Ciments à l'oxychlorure et au sulfate de zinc.*

Il sont presque abandonnés et nous ne les citerons que pour mémoire.

6° *Ciments à l'oxychlorure de magnésium.*

On sait que le ciment de Sorel s'obtient aisément par simple mélange de magnésie calcinée et d'une solution très concentrée de chlorure de magnésium. Le ciment ainsi préparé est extrêmement tenace et possède toutefois l'inconvénient de résister mal à l'action de la salive et même de l'eau par suite de la dissolution de chlorure de magnésium. Cependant l'emploi d'un tel ciment est parfois intéressant en art dentaire, et l'on pallie à ces inconvénients en lui ajoutant des substances inertes telles que la silice qui atténue l'action dissolvante de l'eau.

Rappelons brièvement qu'il existe aussi des ciments à base de produits organiques dont les propriétés antiseptiques sont précieuses, mais spécialement pour les obturations provisoires, car, malgré l'addition d'oxydes minéraux, ils ne deviennent jamais bien durs ni bien résistants.

On conçoit tout l'intérêt que présente l'étude chimique des ciments dentaires car il est utile, non seulement d'être renseigné sur la composition de ces produits, mais aussi d'étudier leurs principales propriétés, d'où dépendra leur bonne conservation.

En raison du grand nombre de composés utilisés en art dentaire, nous avons limité nos recherches aux principaux dont les propriétés de résistance et d'adhésivité ont été démontrées par un long usage.

Les ciments au phosphate de zinc et au silicate occupent, dans la pratique dentaire, une place assez importante pour mériter une étude détaillée. De nombreux auteurs l'ont abordée à différents points de vue. Une longue série de travaux de l'Odontologic Club de Toronto, Morgernstern, Kulka, Canavagh, Richter, Zuanini et Rawitzer envisagent plus spécialement les propriétés physiques de ces deux groupes de ciments.

Dans le groupe du phosphate de zinc, du ciment très simple introduit par Rostaing (combinaison d'acide phosphorique avec l'oxyde de zinc), on passa rapidement à des produits plus complexes. Déjà Fletcher, dans son brevet anglais ⁽¹⁾, décrivait une combinaison de phosphate ou de pyrophosphate d'alumine, en solution dans l'acide orthophosphorique ou pyrophosphorique, avec un mélange d'alumine, d'oxyde de zinc et de silicate basique de zinc. Ames ⁽²⁾ avait constaté les modifications provoquées dans les poudres par l'addition de substances siliceuses.

Plus récemment, le Docteur Vogt ⁽³⁾ a étudié la composition du liquide et de la poudre des ciments au phosphate de zinc et leur combinaison. Lassieur ⁽⁴⁾ a réa-

lisé leur synthèse et mis en évidence l'amélioration de la prise par l'emploi d'un oxyde de zinc fortement calciné, propriété déjà indiquée par Niles ⁽⁵⁾, Ames ⁽²⁾ et Keller ⁽⁶⁾.

La complexité des ciments au silicate a suscité de nombreuses recherches. Jung ⁽⁷⁾ le premier assure que les poudres sont des silicates, mais que leur mélange au liquide sépare le calcium et le magnésium sous forme de phosphates.

Apfelstadt ⁽⁸⁾ Laurenz ⁽⁹⁾ Dreschfeld ⁽¹⁰⁾ et le Docteur Vogt ⁽³⁾ donnent des analyses des ciments au silicate et étudient la réaction du liquide sur la poudre.

Proell ⁽¹¹⁾ compare les ciments dentaires et les ciments Portland, D. et W. Asch ⁽¹²⁾ admettent une grande analogie entre eux, tandis que Biber et Ost se basent sur la formation de phosphates et non de silicates, comme produits de combinaison, pour détruire cette théorie.

Ces auteurs apportent des documents intéressants mais sans grande précision sur bien des points, aussi nous nous sommes proposé d'abord d'effectuer l'analyse chimique des ciments au phosphate de zinc et au silicate.

Nous avons reconnu rapidement la difficulté du problème entrepris car la composition des ciments commerciaux est extrêmement complexe et de faibles quantités de différents composés, à côté des produits qui en faisaient la base, rendaient l'analyse très ardue. C'est pourquoi nous avons songé à étayer nos recherches analytiques par l'examen spectrographique dont l'emploi nous a été très précieux.

Dans l'exposé de ce travail nous décrirons donc les

résultats fournis par l'analyse qualitative des ciments dentaires, en mentionnant les techniques utilisées. Puis nous indiquerons la composition de ces produits, basée sur l'emploi de procédés d'analyse quantitative appropriés à de tels mélanges complexes. Nous essayerons ensuite d'appliquer ces résultats à la solution de diverses difficultés de la chimie des ciments.

Nous terminerons par quelques considérations sur une question à l'ordre du jour en odontologie: L'action nocive des ciments au silicate sur la pulpe dentaire

Certains auteurs l'attribuent à des modifications physiques, Kulka ⁽¹³⁾ à l'écrasement de la couche de dentine par le ciment en cours de durcissement, Proëll ⁽¹⁴⁾ à l'introduction d'éléments septiques, consécutive à la rétraction des masses de ciment.

Abraham ⁽¹⁵⁾ accuse l'acide chlorhydrique, d'autres auteurs l'arsenic, Rawitzer ⁽¹⁶⁾ le glucinium; Daïma ⁽¹⁷⁾ le fluor, et enfin Palazzi ⁽¹⁸⁾ l'acide phosphorique libre.

D'autre part W. et D. Asch, d'après la théorie d'Erlich sur l'action des toxines, supposent une affinité chimique de la substance nerveuse pour les composés aluminiques.

Etant donné les opinions divergentes à ce sujet, il nous a semblé utile, après avoir rassemblé cette documentation, d'indiquer nos observations personnelles.

CHAPITRE PREMIER

ANALYSE QUALITATIVE MÉTHODES ET RÉSULTATS

Etude qualitative des ciments dentaires

L'analyse des ciments dentaires comprend l'examen du liquide et de la poudre donnant, par leur mélange en proportions convenables, un produit possédant les caractères de dureté et d'adhésivité recherchés.

En raison de la complexité de ces produits nous avons utilisé l'analyse spectrographique pour diriger nos recherches suivant les méthodes habituelles de l'analyse qualitative. Aussi convient-il, dès maintenant, d'indiquer la technique que nous avons employée en spectrographie.

METHODE SPECTROGRAPHIQUE

Depuis longtemps on utilise comme méthode d'investigation la technique primitive des spectres de flamme, inaugurée par Kirchoff et Bunsen, qui ne convient guère qu'aux alcalins ou aux alcalino-terreux, à l'acide borique ou au cuivre. Mais, grâce aux travaux de Lecoq de Boisbaudran, de A. de Grammont et d'Urbain, la techni-

que des spectres d'étincelles a acquis, dans les laboratoires de chimie, ses droits de cité et la spectrographie peut non seulement être un instrument précieux entre les mains d'un chimiste de recherches, mais elle prend place parmi les méthodes couramment employées en analyse.

Nous décrirons rapidement la méthode que nous utilisons, en mentionnant sa sensibilité pour les divers éléments étudiés.

Le spectrographe qui sert à nos essais est le modèle de Féry, construit par Baudoin, c'est un appareil de construction robuste et de réglage très fixe. Son usage est de plus en plus répandu dans les laboratoires.

Nous nous sommes particulièrement attachés à l'étude de la source lumineuse à employer. En effet, chaque élément admet divers genres de spectres, et un spectre d'étincelles, par exemple, varie sous des influences très diverses. L'intensité des différentes raies observables change avec la nature de l'excitation électrique, c'est-à-dire le potentiel de décharge, la capacité et la self du circuit, et, d'autre part, avec la concentration de l'élément qui la fournit, puisque, à de très grandes dilutions, on ne décèle plus que les raies ultimes de de Grammont. Celles-ci ne sont d'ailleurs pas nécessairement les plus intenses du spectre, mais ce sont celles dont l'observation peut être faite le plus longtemps, quand on opère à des dilutions de plus en plus grandes.

En outre, il est bien rare que, dans une source déterminée, le spectre d'un élément soit complet. Il y a des raies de très bas potentiel, observables dans les flammes, et des raies de potentiel très élevé, dont l'observa-

tion n'est possible que dans l'étincelle d'induction. La source de lumière qui nous a donné le plus de satisfaction est l'étincelle à haute fréquence, obtenue au moyen d'un transformateur de Baudoin, susceptible de transformer le courant alternatif du secteur en un courant de tension et de fréquence très élevées.

La fréquence atteint environ 750 kilocycles. L'étincelle éclate, pour l'obtention du spectre de comparaison, entre deux électrodes de fer électrolytique parfaitement pur et, pour l'obtention du spectre de la substance considérée, entre deux charbons de 5 m/m. de diamètre imprégnés d'une pâte préparée au moyen d'huile et du produit liquide ou solide à examiner. Ces électrodes sont fixées sur un support approprié, très stable, et la mise au point est faite une fois pour toutes, sans crainte de dérèglement. L'avantage d'un tel dispositif et, en outre de la sensibilité que nous allons préciser, son montage et son emploi très faciles. On peut cependant reprocher aux électrodes de charbon d'introduire des substances étrangères (Ba, Ca, Si, etc...), dont les raies sont parfois gênantes.

Mais il est possible, en employant des temps de pose suffisamment courts, de faire disparaître les raies de ces éléments du spectre de charbon, où ceux-ci existent à l'état de traces faibles. Donc, si l'on soumet à l'examen spectrographique, exécuté dans les mêmes conditions, les charbons purs et les charbons imprégnés de la substance à analyser, il est facile de vérifier la suppression de cette cause d'erreur.

Un avantage appréciable de l'utilisation de cette source de lumière est que, grâce à ce dispositif, il suffit

de quelques milligr. d'un produit pour effectuer son analyse spectrographique, ce qui permet une généralisation de l'emploi de la technique spectrographique aux nombreux cas où l'on est limité à de très faibles quantités de matières.

En outre, un tel dispositif permet des manipulations plus rapides et plus propres que celles effectuées au moyen de la cuillère de platine, généralement employée pour le spectre d'étincelles. En effet, on ne dilue pas la poudre à essayer dans du carbonate de soude ce qui accroît considérablement la sensibilité et élimine les causes d'erreur dues aux impuretés du support alcalin.

D'autre part, l'étincelle étant constamment mise au point devant la fente du spectrographe, on évite les tâtonnements, nécessaires pour ce réglage, quand on utilise l'arc éclatant entre deux charbons.

On photographie donc, sur la même plaque, le spectre du fer puis le spectre des électrodes de charbon, imprégnées de la pâte de substance, et enfin le spectre des électrodes, afin d'enregistrer les raies des différents éléments qu'elles contiennent. Le temps de pose (en général 5") et la largeur de la fente ($3/100^e$ de mm.) sont bien déterminés dans chaque expérience. La lecture des clichés est d'une technique facile, pour un opérateur averti, et l'identification des divers éléments est d'une pratique très rapide et très sûre, par l'emploi de cette méthode spectrographique.

Il nous semble utile d'indiquer la sensibilité de la technique que nous employons et qui a été expérimentée sur la plupart des éléments usuels.

Les éléments suivants ont été décelés avec sûreté, par

l'identification de leurs principales raies spectrales, jusqu'à 1/64 de mlgr.: (essais sur les oxydes) Pb, Cu, Bi, Zn, Gl, Mn, Co, Ca, Mg, Ba, Bo, An, Cd, Fe, Cr, Ni, P.A 1/32 de mlgr., on ne décèle plus Al et Si, qui peuvent être caractérisés à 1/16 de mlgr.

Il ressort de cette étude que la technique que nous utilisons nous permettra de déceler la plupart des éléments contenus dans les poudres ou les liquides à analyser jusqu'à une dilution d'au moins 1/10.000. Appliquée aux produits considérés, elle nous a fourni de précieuses indications, nous prouvant d'abord la grande variété de composition des ciments dentaires.

Enfin il est certain métaux donnant peu de raies dans le spectre ainsi produit et d'une identification peu sûre lorsqu'on ne dispose que de faibles quantités. Tels sont en particulier les métaux alcalins.

Analyse qualitative des ciments au phosphate de zinc et au silicate

Nous avons réuni vingt analyses dont quatorze appartiennent au groupe du phosphate de zinc et six au groupe du silicate. Les premières seront désignées par les lettres de A à N, les secondes par les lettres de O à T. En outre, dans chacun de ces groupes, nous avons comparé une poudre dite à prise lente et une poudre dite à prise rapide, d'où les désignations poudres D α et D β , poudres R α et R β .

Avant d'examiner systématiquement chacun des groupes de ciments, il semblait intéressant, en nous aidant d'une étude spectrographique comparative, de chercher si quelques relations ne rapprochaient pas ces deux groupes.

La figure 1 planche 1 ⁽¹⁾ donne en juxtaposition les spectres de deux liquides. L'un appartient au groupe des silicates, ciment O (a), l'autre au groupe du phosphate de zinc ciment C (b). Aux doublets caractéristiques du phosphore $\lambda\lambda$ (2535-2553) et (2536-2534) ⁽²⁾ et de l'aluminium $\lambda\lambda$ (3961-3944) et (3092-3082), se continuant régulièrement de l'un dans l'autre spectre, s'ajoutent, pour le premier seulement (a), les raies du zinc en $\lambda\lambda$ (3345-3302-3282).

Elles sembleraient différencier les liquides de ciments au silicate si toutefois la composition était constante pour un même groupe. Mais elle ne l'est pas et, sur un second cliché (fig. 2, planche I), qui donne les spectrogrammes des trois liquides de ciments au phosphate de zinc, le liquide de ciment phosphate (J) est bien identique au liquide de ciment silicate précédent (O), tandis que les deux autres sont sensiblement réduits aux raies du phosphore et de l'aluminium (D et E).

Les raies du calcium, plus ou moins apparentes dans ce liquide en $\lambda\lambda$ (3179-3159), ne suffisent pas à l'identifier en l'absence de raies $\lambda\lambda$ (3968-3933) beaucoup plus caractéristiques de ce métal. Ces dernières ne sont spécifiques que pour le ciment silicate (4).

La figure 3, Pl. II, réunit d'autre part les spectrogrammes de deux poudres appartenant, l'une au groupe du silicate (ciment P), l'autre au groupe du phosphate de zinc (ciment C). A côté des raies du magnésium $\lambda\lambda$ (2802-

(1) Sur tous nos clichés les abréviations Fe et Ch désigneront respectivement les spectres du fer, dont les raies sont données comme repère fixe, et du charbon, dont il convient d'éliminer les raies introduites par le spectre des électrodes de charbon.

(2) Tous les résultats sont exprimés en unités Angström, c'est-à-dire en $1/10 \mu\mu$.

2795) et du calcium $\lambda\lambda$ (3179-3159) et (3968-3923), communes aux deux spectres en coïncidence, se trouvent dans le ciment P, les groupes du silicium $\lambda\lambda$ (2881-2528-2516) et de l'aluminium $\lambda\lambda$ (3961-3944) et (3092-3082). Les doublets du phosphore semblent également y apparaître en $\lambda\lambda$ (3553-3533) et (3536-3534). Dans le ciment C on trouve par contre du bismuth $\lambda\lambda$ (3067-3024-2938-2998) et du zinc $\lambda\lambda$ (3345-3302-3282). La raie 3092, apparente en C, ne suffit pas à caractériser l'aluminium.

Cependant les poudres ne sont pas plus constantes dans leur constitution que les liquides. Ainsi le cliché 4, Planche II, donne les spectrogrammes de trois poudres dont les éléments constitutifs sont, pour la première, le zinc, le magnésium et le bismuth, pour les deux autres, le zinc, le magnésium et le silicium.

La composition élémentaire des ciments ne saurait donc suffire à établir une distinction entre ces deux groupes qui ne sont rien moins que différenciés par la présence de silice. Par suite, une étude systématique de chacun des échantillons s'impose.

Ciments au phosphate de zinc

Analyse des liquides :

La présence de l'acide phosphorique, vérifiée par la précipitation du phosphomolybdate d'ammoniaque, exige son élimination préalable de tous les liquides. En effet certains phosphates, solubles simplement en milieu acide, précipitent quand on leur ajoute de l'ammoniaque et du chlorhydrate d'ammoniaque. Dans chacun des liquides, l'acide phosphorique est séparé à l'état de

phosphate ferrique par addition de perchlorure de fer, d'ammoniaque et d'acétate d'ammoniaque et l'analyse peut se poursuivre sur le filtrat. La plupart des liquides contiennent de l'aluminium donnant avec l'ammoniaque et le chlorhydrate d'ammoniaque, un précipité soluble dans la potasse (Liquides C - D - E - F - G - H - I - J - K - L - M - N). L'excès de fer est ainsi éliminé, à l'ébullition, par l'insolubilité de son oxyde dans la potasse.

Dans de nombreux cas, le sulfhydrate d'ammoniaque a précipité du sulfure de zinc (Ciments G - H - J - K' - L - M - N). La réaction du vert de Rimmann identifie d'une façon certaine de petites quantités de zinc. Le sulfure de zinc, chauffé fortement à l'air, se transforme en oxyde. En lui ajoutant une goutte de carbonate de soude et en calcinant au chalumeau on obtient un enduit, jaune à chaud, blanc par refroidissement, qui, calciné de nouveau avec une goutte d'azotate de cobalt, donne un enduit vert.

L'addition d'oxalate d'ammoniaque nous a permis d'isoler de petites quantités de calcium des liquides C. et E.

La présence de magnésium, dans les liquides G - H - L - M - N, a été mise en évidence par la production de phosphate ammoniaco-magnésien en milieu chloro-ammoniacal. Des précautions spéciales sont nécessaires pour obtenir des cristaux blancs, rhombiques, hémimorphes, qui en sont caractéristiques (le précipité est amorphe en présence d'un excès d'ammoniaque). L'addition de phosphate de soude à la solution précipite du phosphate de magnésie; on ajoute alors du chlorhydrate d'ammoniaque jusqu'à redissolution et, après une minute, il se forme un abondant précipité cristallin.

L'addition d'ammoniaque, pure et concentrée, précipite le tout à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien cristallisé (19).

Le spectrogramme du liquide N présentait le groupe de radiations $\lambda\lambda$ (2881-2528-2516), caractéristique du silicium. Nous avons insolubilisé la silice par évaporation répétée en présence d'acide chlorhydrique concentré. Avec le résidu, repris par l'eau acidulée, on forme le fluorure de calcium et d'acide sulfurique dans un creuset de platine. L'ouverture du creuset étant fermée par une lame de verre à laquelle est suspendue une goutte d'eau, un anneau de silice hydratée entoure celle-ci.

Une question importante, à la suite des résultats précédents, est de déterminer auquel des trois acides ortho, pyro ou métaphosphorique on a affaire, ces acides précipitant tous trois par le molybdate d'ammoniaque. Le liquide de ciment ne coagulant pas le blanc d'œuf, l'hypothèse de l'acide métaphosphorique doit être écartée.

La distinction entre les acides ortho et pyrophosphoriques peut s'appuyer sur les colorations respectives de leurs sels d'argent, blanche pour le pyrophosphate, jaune pour l'orthophosphate.

L'addition de nitrate d'argent dans les liquides de ciment, préalablement neutralisés par la soude, nous ayant donné une série de précipités allant du jaune pâle au jaune foncé, nous avons attribué ces différences de coloration à une précipitation simultanée de pyrophosphate et d'orthophosphate d'argent. De fait nous les avons séparés en utilisant la solubilité de l'orthophosphate d'argent dans l'acide acétique. Le pyrophosphate d'argent reste inaltéré (Méthode de Balarew (20)).

Les pyrophosphates de cuivre, de zinc, de magnésie possèdent les mêmes propriétés vis-à-vis de l'acide acétique. La précipitation des sels d'argent, conduisant à des composés de coloration différente, est préférable.

Nous avons identifié ainsi des traces d'acide pyrophosphorique, accompagnant des quantités notables d'acide orthophosphorique, dans la plupart des liquides. Il semble d'ailleurs difficile de tirer quelque conclusion quant à la présence et à la proportion de chacun de ces acides, car la fabrication des échantillons soumis à nos analyses, échantillons trouvés dans le commerce, pouvait remonter à une date plus ou moins éloignée. Or la transformation de l'acide pyrophosphorique en acide orthophosphorique s'opère à la température ordinaire et croît en raison directe de la concentration, comme l'ont établi les travaux de Berthelot et André (21). Elle serait donc rapide dans les liquides de ciments, solutions très concentrées.

Aucune expérience ne nous ayant permis de conclure à la présence initiale du seul acide pyrophosphorique, l'analyse n'ayant d'autre part identifié aucun acide autre que les acides ortho et pyrophosphoriques, nous admettons, vu l'altérabilité de ce dernier, la présence de l'aluminium, du zinc, du calcium et du magnésium à l'état d'orthophosphates.

Mais l'acide orthophosphorique peut donner trois séries de sels. Ces phosphates monobasiques, bibasiques et tribasiques se distinguent par leur action vis à vis des indicateurs colorés, résumée dans le tableau suivant:

	Hélianthine	Phtaléine	Tournesol
PO^{MH}	Neutre	Acide	Acide
$\text{PO}^{\text{M}^2}\text{H}$	Alcalin	Alcalin	Neutre
PO^{M^3}	Alcalin	Alcalin	Alcalin

Ainsi, dans une solution d'acide phosphorique additionnée de soude titrée, en présence d'hélianthine, le liquide vire du rose à l'orangé dès que la première acidité est saturée. Si l'on emploie la phtaléine comme indicateur, le liquide reste incolore jusqu'à saturation des deux premières acidités et prend aussitôt après une coloration rose. Le tournesol rouge vire au bleu lorsque les trois fonctions acides sont saturées.

Telles sont les données essentielles qu'il nous a paru convenable de rapporter ici, car elles ont leur importance dans les recherches qui vont suivre.

Tous les liquides des ciments dentaires sont acides vis-à-vis du tournesol et de la phtaléine. A et B sont d'ailleurs de simples solutions d'acide phosphorique. Dans les liquides C - D - E - F - G - H - I - J, où la saturation de la première fonction est incomplète puisqu'ils sont sans action sur l'hélianthine, une certaine proportion de phosphates monobasiques se trouve en solution dans un excès d'acide phosphorique. Les liquides K - L - M - N, neutres à l'hélianthine, correspondent par conséquent à une fonction acide monobasique.

Analyse des poudres :

Les poudres, traitées par l'eau, ne semblent pas s'y dissoudre sensiblement, néanmoins la liqueur filtrée laisse un résidu sur une lame de platine. La partie insoluble est, parfois complètement, d'autres fois incomplètement, soluble dans l'acide chlorhydrique étendu. L'analyse complète des poudres nécessite donc l'examen détaillé du soluble dans l'eau, du soluble dans l'acide chlorhydrique étendu, puis du résidu.

1° *Examen du soluble dans l'eau.* — La réaction de la solution aqueuse est alcaline. Dans presque toutes les poudres le traitement par l'eau a séparé de la chaux, dont on a pu précipiter l'oxalate, et de la magnésie, précipitant à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

2° *Examen du soluble dans l'acide chlorhydrique étendu.* — a) Les poudres A - C - E - F - K - M étaient intégralement solubles dans l'acide chlorhydrique étendu et chaud. Nous n'avons décelé aucune trace d'acide, pas même l'acide phosphorique, dans leurs solutions.

La solution chlorhydrique des ciments C - E - F - K, traitée par l'hydrogène sulfuré, fournit un précipité noir de sulfure de bismuth. Sa solution dans l'acide azotique précipite en blanc par addition d'eau. On contrôle la présence de bismuth, dans le liquide initial, en formant, avec le réactif (iodure de potassium + antipyrine) l'iodobismuthate d'antipyrine, précipité orangé, donnant dans l'acétone une solution orangée.

Après avoir éliminé, par le sulfhydrate d'ammoniaque, le zinc, constituant important de toutes les poudres analysées, nous avons, dans les ciments C - K - M, séparé du calcium à l'état d'oxalate et, dans les ciments C - E - F - K - M, du magnésium à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

b) Les poudres B - D α - D β - G - H - I - J - L - N, en partie solubles dans l'acide chlorhydrique étendu, laissaient un résidu plus ou moins important.

La partie soluble, analysée comme précédemment, renfermait quelquefois du bismuth (poudre G - H - J), invariablement du zinc et en outre de l'aluminium, dans les solutions de G et J. La poudre G contenant de l'acide

phosphorique, nous avons procédé à son élimination préalable par le perchlorure de fer en présence d'acétate d'ammoniaque.

3° *Examen du résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique étendu.* — Une désagrégation par calcination au rouge avec un mélange de carbonates de soude et de potasse donne des produits solubles dans l'eau chlorhydrique.

Dans la liqueur on caractérise l'acide silicique par production de fluorure de silicium (avec le fluorure de calcium et l'acide sulfurique dans un creuset de platine) et formation d'un anneau de silice hydratée.

Cette réaction s'étant montrée positive dans tous les résidus chlorhydriques (Ciments B - D α - D β - G - H - I - J - L - N), nous y avons insolubilisé la silice par évaporation à sec, en présence d'acide chlorhydrique, et reprise par l'eau acidulée.

Les métaux sont passés dans la liqueur acide où, de nouveau, des traces d'aluminium (ciments B - G - J - L) et de magnésium (Ciments D α - D β - G - H - I - J - K), ont été identifiées.

La spectrographie des poudres de ciments au phosphate de zinc n'a fait que compléter les données chimiques, en mettant toutefois en évidence, dans la poudre N, l'existence de chrome $\lambda\lambda$ (4254-3993-3578), vérifiée par la formation, en liqueur acétique, de chromate de plomb, soluble dans la potasse. Le potassium, dont nous supposons la coexistence, a été séparé à l'état de picrate dans ce même ciment N.

En l'absence de silice, tous ces métaux sont à l'état d'oxyde.

En présence de silice, il est évident que du magnésium et du calcium entrent, pour une certaine part, en combinaison avec cette silice, puisque la décomposition du résidu chlorhydrique donne des solutions où nous avons pu caractériser ces deux métaux.

Nous avons terminé notre étude sur les ciments au phosphate de zinc par la comparaison de deux échantillons du même ciment, l'un à prise lente $D\alpha$, l'autre à prise rapide $D\beta$. Les liquides étaient identiques. Sur les spectrogrammes des poudres, donnés en 2 et 3, fig. 4, Pl. II, la coïncidence des raies est absolue. Au point de vue qualitatif, le parallélisme entre ces ciments est donc évident.

D'après ces résultats nous avons, suivant leur fréquence, groupé les divers constituants des ciments au phosphate de zinc, en constituants essentiels, constituants secondaires et constituants rares.

	Constituants essentiels	Constituants secondaires	Constituants rares
Liquides	$PO^4 H^4$	$P^2 O^7 H^4$ $Al^2 O^3$ $Zn O$ $Mg O$	$Ca O$ $Si O^2$
Poudres	$Zn O$	$Mg O$ $Bi^2 O^3$ $Ca O$ $Al^2 O^3$ $Si O^2$	$PO^4 H^4$ $Cr O^4 K^2$

Discussion des résultats obtenus et des travaux antérieurs

Considérés dans leur sens le plus large, les ciments au phosphate de zinc apparaissent constitués par une solution d'acide phosphorique d'une part, et une poudre d'oxyde de zinc d'autre part.

Mais le plus souvent, comme l'indiquaient la plupart des travaux énumérés précédemment, les liquides renferment du phosphate d'alumine auquel peuvent s'ajouter les phosphates de zinc, de magnésium et de calcium. Dans les poudres, à côté de l'oxyde de zinc, on trouve presque invariablement de la magnésie, assez souvent de l'oxyde de bismuth et de la chaux et enfin de la silice dans toute la série des poudres incomplètement solubles dans l'acide chlorhydrique étendu.

D'autres composés, préconisés dès l'invention des ciments, semblent délaissés à l'heure actuelle. Tels sont l'acide borique (Ciment Rostaing, formule de Brodhuist ⁽²²⁾), formule de Felschow ⁽²³⁾), l'oxyde d'étain (Ciment de Crouze ⁽²⁴⁾). Aucun des échantillons analysés n'en contenait trace.

Signalons encore le chromate de potassium indiqué, dans certaines analyses, comme colorant habituel des poudres jaunes. Sa présence n'est pas constante cependant car nous ne l'avons rencontré que dans un cas isolé (Ciment N). Remarquons, pour ce seul ciment N, la présence de silice dans le liquide.

Ciments au silicate

Pas plus que les ciments au phosphate de zinc, les

ciments au silicate ne correspondent à un mélange de substances déterminées. Nous en avons étudié six échantillons.

Analyse des liquides :

L'acide phosphorique, caractérisé par l'obtention du phosphomolybdate d'ammoniaque, a été éliminé, comme précédemment, à l'état de phosphate de fer. L'aluminium, contenu dans tous les échantillons examinés, pouvait alors être précipité par l'ammoniaque et le chlorhydrate d'ammoniaque.

L'hydrogène sulfuré a séparé le zinc, à l'état de sulfure, dans les liquides O - P - Q additionnés d'acide acétique. Le calcium a été mis en évidence, par la précipitation de son oxalate dans les liquides O - P - T, et le magnésium, par la précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien, dans les liquides O - S - T. L'examen spectrographique a vérifié les résultats précédents.

A l'acide orthophosphorique, présent dans tous les liquides, comme en témoigne la précipitation jaune par le nitrate d'argent, se mêlait, dans les ciments O - P - S, des traces d'acide pyrophosphorique. La méthode de Balarew ⁽²⁰⁾ a permis de le séparer à l'état de pyrophosphate d'argent, insoluble dans l'acide acétique. La théorie de transformation de l'acide pyrophosphorique en acide orthophosphorique, dans les liquides vieillis, semble pouvoir leur être appliquée.

Comme les liquides de ciments aux phosphates de zinc, les liquides de ciments au silicate sont donc des solutions de phosphates d'aluminium, souvent accompagnés des phosphates de zinc, de calcium et de magnésium, et contenant parfois une faible proportion de pyrophosphates.

Ce sont vraisemblablement des phosphates monobasiques en présence d'un excès d'acide phosphorique pour les liquides O - P - Q, sans action sur l'hélianthine, et des phosphates monobasiques, plus ou moins mélangés de phosphates bibasiques, pour les liquides R - S - T, qui font virer l'hélianthine et n'agissent pas sur la phthaléine.

Analyse des poudres :

Apparemment insolubles dans l'eau, les poudres lui abandonnent cependant des traces de composés que l'on retrouve par dessiccation sur une lame de platine.

Elles ne sont que partiellement attaquables par l'eau chlorhydrique. Le résidu est solubilisé par fusion avec les carbonates de potassium et de sodium en excès.

1° *Examen du soluble dans l'eau.* — Nous avons pu caractériser le fluor dans les solutions O - P - Q - T. La solution était neutralisée avec du carbonate de chaux, évaporée à sec et calcinée dans une capsule de porcelaine. Le résidu repris par l'eau, lavé à l'eau acidulée qui enlevait l'excès de carbonate de chaux et les chlorures, était calciné de nouveau. Le fluorure de calcium obtenu, additionné alors de silice et d'une goutte d'acide sulfurique, donnait, sur une lame de verre humide recouvrant le creuset, un anneau de silice hydratée.

Ces mêmes solutions O - P - Q - T contenaient de l'aluminium, précipitable par l'ammoniaque en présence de chlorhydrate d'ammoniaque. Toutes les solutions aqueuses renfermaient de petites quantités de calcium auxquelles s'ajoutaient presque constamment du magné-

sium (Poudre O - P - R - T). Les solutions aqueuses ne contenant pas de phosphates, leur précipitation était effectuée directement.

2° *Examen du soluble dans l'acide chlorhydrique.* — Pour les ciment O - P - T, une élimination préalable de l'acide phosphorique, à l'état de phosphate ferrique, est nécessaire. Les réactions de l'aluminium et du calcium y sont encore positives pour toutes les poudres. Il en est de même pour le magnésium, sauf le ciment S.

3° *Examen du résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique étendu.* — Les silicates étant solubilisés par calcination en présence des carbonates de soude et de potasse, les poudres se dissolvent entièrement dans l'acide chlorhydrique. A partir de ces solutions on a obtenu, au moyen de fluorure de calcium et d'acide sulfurique, la réaction de la silice. On y précipite encore de l'aluminium, mais en très faible quantité, du calcium et quelquefois du magnésium.

Tous ces mêmes éléments se retrouvent à l'analyse spectrale sauf le fluor, qui, peu sensible, nous a échappé.

Le contrôle spectrographique devient important par la révélation du sodium, dans les ciments O - P - Q - T $\lambda\lambda$ (3303-3302), et du glucinium dans le ciment P. Le glucinium y est caractérisé par ses raies $\lambda\lambda$ (3120-3121) (2650-2494) qui se montrent si intenses que le doublet $\lambda\lambda$ (3120-3121) se confond en une seule bande, particulièrement brillante.

De l'examen des différentes fractions de poudres, suivant leur solubilité dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique, il ressort que nous ne sommes pas en présence d'un simple mélange d'oxydes. La décomposition du

résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique libre le magnésium, le calcium et même l'aluminium de leurs combinaisons avec la silice.

La connaissance de ces complexes est délicate car, dès leur mise en solution, ils sont généralement détruits. Le problème, vite résolu pour le calcium et le magnésium dont on connaît les silicates, se complique en présence de l'alumine, oxyde indifférent, pouvant se comporter, soit comme un acide, soit comme une base.

N'envisageant l'alumine que sous sa forme basique, certaines théories admettent la formation de sels de l'acide silicique dont l'hydrogène serait partiellement remplacé par de l'alumine et partiellement par d'autres métaux, ou encore de sels doubles de cet acide.

Le plus souvent on conclut à un mélange d'aluminates et de silicates où l'alumine et la silice joueraient toutes deux le rôle d'acides. Cette hypothèse s'accorderait mal avec le rapport des bases à l'alumine et à la silice qui, dès cette première approximation qualitative apparaît très faible, ce qui sera vérifié ultérieurement.

Enfin l'alumine pourrait encore former des combinaisons spéciales avec la silice, et Vernadsky a admis l'opinion que les silicates renfermant à la fois de l'alumine et des protoxydes peuvent être considérés comme des sels d'acides complexes, alumino-siliciques comparables dans une certaine mesure aux acides silico-molybdique et silico-tungstique. Il y aurait cinq espèces d'acides alumino-siliciques, $Al^3 O^3$, $m Si O^3$, $n H^2 O$ où le nombre m aurait pour valeurs 1, 2, 3, 4, ou 6. Les plus importants seraient les acides disiliciques et hexasiliciques.

Cette conception nouvelle, adaptée à la nature acide de

l'alumine semblerait conforme à certaines réactions de nature géologique telles que la transformation des aluminosilicates naturels l'un dans l'autre par addition ou départ de silice. C'est ainsi que l'orthoclase K^2O , Al^3O^3 , $6 Si O^2$ donne la leucite K^2O , Al^3O^3 , $4 Si O^2$. Il semble exister une relation génétique entre les différents aluminosilicates, puisque ces composés d'une stabilité exceptionnelle quant au dédoublement des molécules, sont aisément convertibles l'un dans l'autre.

Il convient de réserver ici une place aux travaux de W. et D. Asch ⁽¹²⁾ qui ont introduit dans la composition des aluminosilicates, et appliqué aux ciments dentaires, la notion de structure. L'aluminium et le silicium sont alors considérés sous forme de noyaux cycliques obtenus par l'union de six molécules d'acide silicique ou aluminique, avec perte de six molécules d'eau. Ces radicaux aluminiques et siliciques s'uniraient à leur tour pour donner des aluminosilicates.

Nous ne nous étendrons pas sur une théorie qui ne s'appuie sur aucun fait expérimental, et c'est à l'analyse thermique, déjà appliquée par les physiciens du Geographical Laboratory de Washington aux systèmes $Si O^2$, Al^3O^3 , M^2O , qu'il appartiendra de simplifier une question, embrouillée par les observations contradictoires de nombreux auteurs.

L'analyse approfondie pouvant seule ici nous être de quelque secours, nous nous sommes reportés aux indications respectives, fournies par l'examen des différentes fractions de poudre suivant leur solubilité dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique.

La coexistence de l'aluminium, du calcium et du magnésium à l'état d'oxydes, solubles dans l'eau pure ou

dans l'eau chlorhydrique, et à l'état de combinaison silicatée, insoluble dans l'eau chlorhydrique, nous conduisent à une théorie mixte. Elle ne s'accorde complètement ni avec la conception moderne des alumino-silicates, ni avec l'hypothèse qui envisage ces composés comme un mélange d'aluminates et de silicates.

La précipitation de l'alumine dans les seules solutions aqueuses contenant aussi du fluor (O - P - Q - T), s'expliquerait d'autant mieux que l'analyse spectrographique révélait dans ces mêmes ciments la présence du sodium. Or, le fluor fonctionne comme l'oxygène dans les fluosels, véritables combinaisons du type $AlF^6 Na^3$. Le fluoaluminate de sodium serait soluble dans l'eau.

Nous avons essayé de grouper, d'après leur fréquence, les différents constituants des ciments au silicate.

	Constituants essentiels	Constituants secondaires	Constituants rares
Liquides	$PO^4 H^3$ $Al^2 O^3$	$P^2 O^7 H^4$ $Zn O$ $Mg O$ $Ca O$	
Poudres	$Si O^{27}$ $Al^2 O^3$ $Ca O$	FH $Na^2 O$ $Mg O$ $PO^4 H^3$	$Gl O$

(Ces oxydes étant plus ou moins transformés en silicates par la cuisson).

Discussion des résultats obtenus et des travaux antérieurs

Comme l'avait constaté Abraham ⁽²⁵⁾, le liquide reste le même que celui des ciments au phosphate de zinc et

la poudre ne diffère sensiblement que dans le remplacement de l'oxyde de zinc par l'alumine.

Quelques auteurs, dont W. et D. Asch ⁽¹²⁾, distinguent deux classes de ciments porcelaine: 1) Les ciments A, dont le liquide est un acide. 2) Les ciments Σ , dont le liquide est une solution saline acide. En fait tous les liquides analysés par nous étaient, nous l'avons vu, des solutions salines.

Certaines classifications attribuent aux éléments rares, dont les propriétés sont mal connues, une place déterminée dans la famille des silicates. Si, dès la création des ciments au silicate, une grande importance fut attachée à la présence du glucinium (ciments de Ascher et Harvardid) il faut croire que le fait ne répondait pas à la réalité, car nous n'en avons trouvé que dans un cas isolé (ciment P). D'ailleurs, chimiquement, le glucinium se conduit en partie comme le magnésium, en partie comme l'aluminium, ainsi que le confirme la place donnée à ce métal dans la classification chimique. Son intérêt semble pratiquement nul, et sa présence superflue.

La présence d'acide pyrophosphorique a été signalée par Fletcher ⁽¹⁾ en 1878, nous n'en avons trouvé mention dans aucun des travaux parus depuis lors. Elle doit cependant avoir son importance, car nous avons pu l'isoler de bon nombre de ciments, tant au phosphate de zinc qu'au silicate.

CHAPITRE II.

ANALYSE QUANTITATIVE MÉTHODES ET RÉSULTATS

L'analyse quantitative des ciments dentaires comprend un nombre important de procédés assez spéciaux.

La simple inspection des tableaux d'analyse qualitative fait ressortir les difficultés auxquelles vont se heurter nos moyens d'analyse. Nous les envisagerons au cours de notre étude quantitative, mais signalons, dès maintenant, la présence simultanée, dans la plupart des liquides, de l'acide phosphorique et des métaux qui donnent avec lui des sels solubles en milieu acide, mais insolubles en milieu alcalin (Al, Ca, Mg, etc.). De plus le dosage du zinc est incompatible avec l'élimination molybdique de l'acide phosphorique. L'analyse des poudres est parfois rendue très délicate et laborieuse lorsque le silice coexiste avec le fluor et aussi avec le phosphore.

Les ciments au phosphate de zinc et au silicate ayant une composition élémentaire très voisine, nous les avons analysés suivant le même processus.

1° ANALYSE DES LIQUIDES

Les analyses des liquides ont été faites sur une solution au 1/100^e obtenue en prélevant 1 cc. du liquide de ciment

et en complétant à 100 cc. dans un ballon jaugé.

Dosage de l'acide phosphorique total.

Le dosage direct par la mixture magnésienne est impraticable dans les cas très fréquents où, l'acide phosphorique étant combiné à l'aluminium, au calcium, ou au magnésium, il serait faussé par la précipitation simultanée de leurs phosphates. Pour l'aluminium on pourrait tourner la difficulté en ajoutant du citrate d'ammoniaque qui donne avec l'alumine des dérivés solubles. Mais, préférant employer une méthode d'usage général, également applicable en présence des autres éléments, nous avons recours au dosage indirect de l'acide phosphorique à l'état de pyrophosphate de magnésie après précipitation intermédiaire du phosphomolybdate d'ammoniaque.

1° Nous soumettons la solution à une ébullition prolongée pour effectuer complètement la transformation de l'acide pyrophosphorique en acide orthophosphorique, puis la solution phosphorique est traitée par la solution nitromolybdique. Les deux solutions sont mélangées à l'ébullition.

Les deux solutions sont mélangées à l'ébullition.

Le précipité obtenu est lavé avec de l'eau chaude contenant de l'acide nitrique et du nitrate d'ammoniaque. Après dissolution dans l'eau ammoniacale et reprécipitation, à l'ébullition, par l'acide nitrique (on élimine ainsi une petite quantité de métaux passés en solution), le phosphomolybdate est séparé, dissous dans une solution ammoniacale chaude et acidifié par l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que le précipité ne se redissolve plus que lentement dans cet acide.

2° Dans cette solution la mixture magnésienne précipite le phosphate ammoniaco-magnésien :



Après un repos de 12 heures le phosphate ammoniaco-magnésien est filtré, lavé jusqu'à ce que l'addition de nitrate d'argent ne trouble plus l'eau de lavage acidulée par l'acide azotique.

3° Le phosphate ammoniaco-magnésien est séché à l'étuve et transformé en pyrophosphate de magnésie par calcination au rouge vif :



Le poids p multiplié par 0,88288 donne la quantité d'acide phosphorique dans le liquide.

Dosage de l'acide pyrophosphorique en présence de l'acide orthophosphorique.

La méthode de séparation de Berthelot et André ⁽²¹⁾ est basée sur l'action de l'acide acétique qui dissout l'orthophosphate de magnésie et laisse le pyrophosphate inaltéré.

1° La solution des acides orthophosphorique et pyrophosphorique, additionnée de chlorure de magnésium, de chlorhydrate d'ammoniaque et d'un excès d'acide acétique, est chauffée quatre heures au bain-marie.

2° Le précipité de pyrophosphate de magnésie est séparé, dissous dans l'eau azotique et soumis à une heure d'ébullition pour le transformer en orthophosphate.

3° En sursaturant par l'ammoniaque, le phosphate ammoniaco-magnésien est précipité.

Cette seconde précipitation est nécessaire car le pyrophosphate obtenu en premier lieu, $P^2 O^7 Mg^{1,5} + n H^2 O$ (composition déterminée par Berthelot et André), entraîne parfois un peu d'acétate alcalin.

4° Le phosphate ammoniaco-magnésien est transformé en pyrophosphate par calcination au rouge vif.

Le poids de ce pyrophosphate multiplié par 0,8018 donne la quantité d'acide pyrophosphorique dans le liquide.

Détermination de l'acide orthophosphorique.

La proportion d'anhydride phosphorique correspondant à l'acide orthophosphorique contenu dans ce mélange est déterminée en retranchant le poids d'anhydride phosphorique correspondant à l'acide pyrophosphorique p, du poids d'anhydride phosphorique total P.

$$P - p = X$$

Dosage de l'acidité.

Il y a une grande utilité à rechercher aussi l'acide phosphorique combiné qui donne un renseignement complémentaire important sur l'acidité du liquide.

1°. — *Le liquide est acide à l'hélianthine.*

a) *Titration de l'acide phosphorique libre.* — En ajoutant à 10 cc. d'une solution à 10 0/0 une goutte d'hélianthine, puis de la soude décimale jusqu'à virage du rouge au jaune, on transforme l'acide libre en phosphate monobasique.

X représente la soude nécessaire pour amener l'acide

phosphorique libre à l'état de phosphate monobasique.

L'acide phosphorique est donné, en grammes par 100 cc., par :

$$X \times 0.0098 \times 100$$

b) *Titration de l'acide phosphorique combiné à l'état de phosphate monobasique.* — En ajoutant à 10 cc. d'une solution à 10 0/0 une goutte de phtaléine puis de la soude décinormale jusqu'à virage au rose vif on a transformé le tout en phosphate bibasique, et Y représente le nombre de centimètres cubes nécessaires pour amener, d'une part l'acide phosphorique libre, d'autre part l'acide phosphorique combiné, à l'état de phosphate bibasique.

La quantité de soude nécessaire pour transformer l'acide phosphorique libre en phosphate bibasique, double de celle qui a servi à le transformer en phosphate monobasique sera représentée par 2 X. Par suite l'acide phosphorique combiné aux bases dans la liqueur primitive sera donné, en grammes par 100 cc.

$$(Y - 2X) \times 0,0098 \times 100$$

2°. — *Le liquide est alcalin à l'hélianthine et acide vis-à-vis de la phtaléine.*

a) *Acide phosphorique combiné à l'état de phosphate monobasique.*

A 10 cc. de la solution à 10 0/0 on ajoute 1 goutte de phtaléine, puis de la soude décinormale jusqu'à virage au rose. On obtient ainsi une solution de phosphate bibasique et le nombre de centimètres cubes nécessaires X mesure les phosphates monobasiques présents. La formule,

$$X \times 0,0098 \times 100$$

donne, en grammes par 100 cc., l'acide phosphorique correspondant à ces phosphates.

b) Acide phosphorique combiné à l'état de phosphate bibasique.

A 10 cc. de la solution à 10 0/0 on ajoute 1 goutte d'orangé, puis de l'acide sulfurique décínormal jusqu'à virage au rose. On transforme ainsi le phosphate bibasique en phosphate monobasique, et Y, le nombre de centimètres cubes, représente la quantité de soude correspondant au phosphate bibasique présent

$$Y \times 0,0098 \times 100$$

donne l'acide phosphorique correspondant à ces phosphates bibasiques dans 100 cc.

Dosage de l'aluminium.

La liqueur, séparée du phosphomolybdate d'ammoniaque, contient l'alumine en solution, à l'état de nitrate.

L'ammoniaque, en léger excès, précipite l'alumine.



La précipitation simultanée du zinc, à l'état d'oxyde hydraté, est évitée par l'addition du chlorhydrate d'ammoniaque. Le chlorure de zinc ammoniacal, formé dans ces conditions, passe en solution :



L'alumine reste à l'état d'hydrate gélatineux.

1° La liqueur chlorhydrique est portée à l'ébullition en présence d'un grand excès de chlorhydrate d'ammoniaque, puis additionnée d'ammoniaque jusqu'à réac-

tion neutre. Il faut éviter un chauffage prolongé, car la liqueur, devenant acide par décomposition du chlorhydrate d'ammoniaque, peut dissoudre des quantités notables d'alumine. Le précipité est lavé avec de l'eau contenant 2 0/0 de $\text{NH}^1 \text{Cl}$, le tout est dissous sur le filtre une deuxième fois avec de l'acide chlorhydrique étendu et chaud et reprecipité comme précédemment.

Le précipité est lavé à l'eau bouillante jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus troublée par l'addition de nitrate d'argent.

2° Transformation de l'hydrate en oxyde par calcination.



Le filtre est introduit avec le précipité dans un creuset taré et calciné à poids constant.

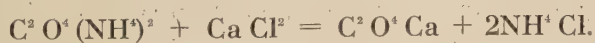
Le poids p, multiplié par 1000, donne la quantité d'alumine dans 100 cc. de liquide.

Dosage de la chaux.

La solution permanganique sert à doser indirectement le calcium, en solution sulfurique, par l'intermédiaire de l'oxalate de calcium.

1° Précipitation du calcium à l'état d'oxalate.

Le filtrat séparé de l'alumine est porté à l'ébullition, additionné d'ammoniaque jusqu'à odeur ammoniacale et précipité par une solution bouillante d'oxalate d'ammoniaque ajoutée goutte à goutte.



l'ébullition est continuée jusqu'à ce que le précipité d'oxalate prenne une forme granuleuse. On le recueille

après douze heures de repos et on le lave, d'abord avec une solution d'oxalate d'ammoniaque, puis avec de l'eau chaude.

2° Dosage de l'acide oxalique combiné au calcium.

Le précipité d'oxalate d'ammoniaque, versé avec le filtre dans un flacon d'Erlenmeyer de 250 cc., est additionné de 100 cc. d'eau et de 5 cc. d'acide sulfurique concentré. Dans la solution, chauffée à 70°, on titre l'acide oxalique ainsi libéré avec une liqueur décimale de permanganate de potassium. L'acide permanganique détruit, par oxydation, l'acide oxalique, en donnant du gaz carbonique.



Un excès de permanganate colore la solution en rose. Soit n le nombre de centimètres cubes nécessaire ; 1 cc. de N/10 correspond à 0,0028 de chaux.

On calcule la proportion de chaux, en grammes pour 100 cc., suivant la formule :

$$0,0028 \times 100 \times n.$$

Dosage de la magnésie.

La solution, séparée de l'oxalate de chaux, peut alors contenir de la magnésie que l'on précipite à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Le filtrat est acidifié avec de l'acide chlorhydrique et concentré au bain-marie à 150 cc. environ.

A la solution bouillante, on ajoute une solution saturée de phosphate d'ammoniaque, et on continue l'ébullition pendant quelques minutes. On refroidit ensuite à la température ambiante, et on ajoute goutte à goutte de l'ammoniaque en agitant constamment jusqu'à ce que

le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien commence à se former. On continue à agiter quelques minutes, après addition d'un léger excès d'ammoniaque. On laisse ensuite reposer pendant 12 à 48 heures et on filtre.

Le précipité est redissous dans l'acide chlorhydrique chaud, on complète à 100 cc. avec de l'eau, on ajoute 1 cc. de solution saturée de phosphate d'ammoniaque et on reprécipite comme précédemment. Le précipité, recueilli sur un filtre, après 48 heures d'attente, est lavé à l'eau ammoniacale contenant de l'azotate d'ammoniaque.

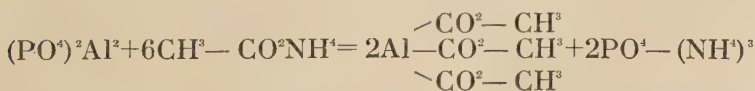
On calcine et on pèse, après refroidissement, sous forme de pyrophosphate de magnésie, et la magnésie, correspondant au poids p de pyrophosphate de magnésie, est donnée, en grammes par 100 cc., par :

$$p \times 0,36242 \times 1000.$$

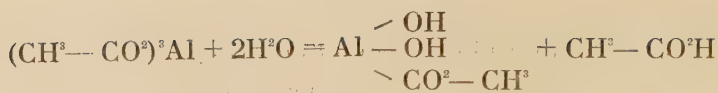
Dosage de l'oxyde de zinc.

Il n'a pu prendre sa place habituelle à la suite du dosage de l'alumine car, dans le traitement, par l'hydrogène sulfuré, des liqueurs provenant de la séparation du phosphomolybdate d'ammoniaque, l'excès de molybdène précipiterait à l'état de sulfure, difficile à éliminer complètement.

Opérant sur une nouvelle prise d'essai de 0 cc. 1, nous en avons préalablement séparé l'alumine par addition d'acétate d'ammoniaque à l'ébullition. En effet l'acétate d'alumine, soluble à froid :



s'hydrolyse à l'ébullition en donnant un acétate basique insoluble :

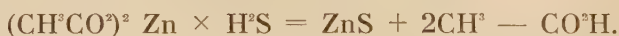


L'acétate de zinc reste en solution, un courant d'hydrogène sulfuré y précipite le sulfure de zinc.

Nous avons procédé de la manière suivante :

1° La liqueur est additionnée de carbonate de soude jusqu'à formation d'une opalescence persistante, que l'on fait disparaître par quelques gouttes d'acide chlorhydrique. On ajoute alors de l'acétate d'ammoniaque en excès et on porte à l'ébullition une minute. On filtre la liqueur encore chaude et on lave avec de l'eau chaude, additionnée d'un peu d'acétate d'ammoniaque.

2° Le zinc, resté en solution acétique, se trouve dans des conditions parfaites pour être précipité par l'hydrogène sulfuré.



Il est essentiel d'opérer en liqueur acétique car le sulfure de zinc, soluble dans les acides minéraux d'une part, donne d'autre part, en liqueur alcaline, un sulfure de zinc acide (correspondant à un composé dans lequel l'oxyde de zinc joue le rôle d'un acide), soluble dans une solution aqueuse d'hydrogène sulfuré. La liqueur acétique est additionnée d'hydrogène sulfuré jusqu'à saturation. Le précipité de sulfure est séparé, lavé à l'eau chaude additionnée d'hydrogène sulfuré et d'acide acétique, puis séché à l'étuve.

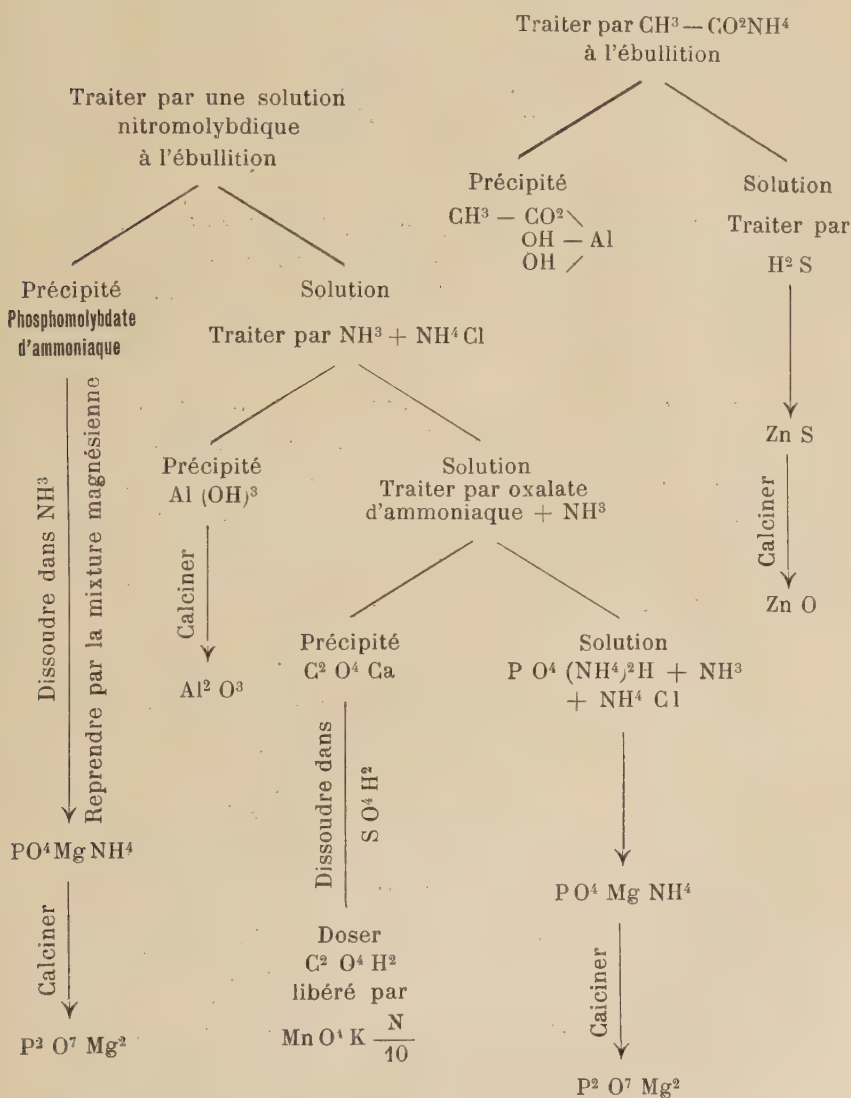
3° Le zinc étant toujours en faible proportion dans les liquides, une simple calcination, dans un creuset ouvert, suffit à le transformer en oxyde. On pèse l'oxyde et on multiplie le résultat par 1000 pour le rapporter à 100 centimètres cubes.

Nous avons réuni, sous forme de tableau dichotomique, les diverses opérations nécessaires pour effectuer ces recherches.

Prise d'essai : 10 c/c
d'une solution à 1 o/o

Zn

Prise spéciale : 10 c/c
d'une solution à 1 o/o



II. — ANALYSE DES POUDRES.

Dans l'analyse des poudres il faut envisager les trois cas suivants :

1° La poudre ne contient pas de silice.

2° La poudre contient de la silice.

3° La poudre contient de la silice, des fluorures et des phosphates.

1° *En l'absence de silice* la prise d'essai, voisine de 1 gramme, est traitée par 100 cc. d'eau chlorhydrique à l'ébullition. Les métaux passent à l'état de chlorures solubles, en filtre.

2° *En présence de silice* le problème se complique peu. Dans les ciments que nous avons examinés, elle formait en effet des combinaisons décomposables par simple digestion avec l'acide chlorhydrique. Pour répondre aux meilleures conditions d'une bonne attaque la poudre est soumise à un broyage.

La poudre, additionnée d'acide chlorhydrique concentré, est triturée pour en faire une bouillie homogène et évaporée ensuite au bain-marie jusqu'à siccité.

Une bonne dessiccation, essentielle pour éviter la dissolution de quantités notables de silice, est obtenue par vingt-quatre heures d'étuve à 100°. Il ne faut pas chauffer directement sur la flamme, la silice pouvant se combiner de nouveau avec les bases à température élevée.

Après refroidissement, la masse étant humectée uniformément, pendant vingt minutes, avec de l'acide chlo-

rhydrique concentré, les oxydes basiques se transforment en chlorures. Ils passent en solution dans de l'eau chlorhydrique portée à l'ébullition.

Dosage de la silice. — Le résidu comprend la silice dont les dernières traces sont précipitées, dans le filtrat, par une nouvelle évaporation et un nouveau traitement par l'acide chlorhydrique. Les précipités réunis sont lavés à l'eau bouillante et séchés à l'étuve à 100°.

Pour calciner la silice il faut chauffer d'abord doucement, puis à température élevée et longtemps au bec Mecker, jusqu'à obtention d'un poids fixe. L'hygrométrie de la silice, propriété commune à toutes les matières pulvérulentes très fines, rend la pesée délicate. Il convient d'opérer celle-ci en vase clos.

3° *La poudre contient de la silice, des fluorures et des phosphates.* — Tout le fluor peut se volatiliser lorsqu'on cherche à séparer la silice, par dessiccation, après avoir décomposé des silicates fluorifères par les acides. On utilise cependant ce procédé pour l'analyse de la silice et des métaux. Le fluor est alors dosé sur une prise d'essai spéciale, suivant la méthode de Berzélius. En outre, la précipitation du phosphomolybdate est incomplète en présence du fluor, et seul un dosage direct, sur une autre portion de la substance d'où le fluor a été chassé sous forme d'acide fluorhydrique permet de séparer quantitativement le phosphomolybdate.

a) *Dosage du fluor.* — Après fusion du fluosilicate avec quatre fois son poids de carbonate de soude (il faut chauffer lentement car les fluorures alcalins sont volatils), la masse est reprise par l'eau, portée à l'ébullition, filtrée et lavée avec une solution bouillante de carbonate

d'ammoniaque. On sépare ainsi un précipité de silice hydratée, parfois mélangée d'alumine et de chaux lorsqu'elles sont présentes.

Dans la liqueur filtrée, portée à l'ébullition, on ajoute du chlorure de calcium qui précipite du fluorure de calcium et du carbonate de calcium. Les précipités sont filtrés, lavés à l'eau chaude et calcinés, puis le résidu est traité par un excès d'acide acétique et évaporé au bain-marie jusqu'à ce que toute odeur d'acide acétique ait disparu. L'excès de calcium, ainsi transformé en acétate, est dissous dans l'eau bouillante. Le fluorure de calcium, inattaqué par l'acide acétique, est filtré, lavé, séché et pesé après calcination. Le poids trouvé, n , multiplié par 0,51242 donne le poids d'acide fluorhydrique dans la prise d'essai.

b) Dosage de l'acide phosphorique dans les silicates fluorifères. — Le silicate est décomposé par une ébullition de trois minutes avec de l'eau contenant de l'acide chlorhydrique et de l'acide fluorhydrique. Le liquide filtré étant évaporé à l'air libre, en présence d'acide sulfurique, tout l'acide fluorhydrique se dégage. Pour ne pas perdre d'acide phosphorique il faut arrêter le chauffage avant l'obtention des vapeurs sulfuriques.

Le résidu est dissous dans de l'acide azotique étendu. Dans le filtrat on peut alors doser l'acide phosphorique, comme pour les liquides, par la précipitation du phosphomolybdate d'ammoniaque, transformé ensuite en phosphate ammoniaco-magnésien et pesé à l'état de pyrophosphate de magnésie.

Le poids de pyrophosphate de magnésie, multiplié par 0,88288, donne le poids d'acide phosphorique dans la prise d'essai.

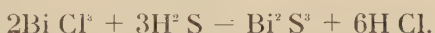
Dosage des métaux.

Ils sont passés en solution à l'état de chlorures soit directement, pour les poudres complètement solubles dans les acides, soit après séparation de la silice, pour les poudres en contenant. Dans l'un et l'autre cas l'analyse se poursuit parallèlement.

Dosage du bismuth.

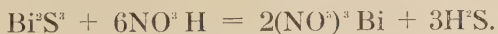
Dans la solution chlorhydrique l'hydrogène sulfuré précipite du sulfure de bismuth, le sulfure de zinc restant en solution en présence d'acide minéral. Le sulfure de bismuth est ensuite transformé en un sel à acide volatil donnant un oxyde par calcination.

1° On fait passer un courant lent d'hydrogène sulfuré jusqu'à précipitation complète.



Le précipité est lavé à l'eau contenant de l'acide chlorhydrique.

2° Le sulfure de bismuth est ensuite dissous dans l'acide azotique dilué qui donne un azotate, dégage de l'hydrogène sulfuré et précipite du soufre.



Après digestion d'une heure au bain-marie, le soufre déposé est séparé par filtration. La solution est évaporée à siccité.

3° L'azotate de bismuth est transformé en oxyde par calcination.



On pèse l'oxyde de bismuth.

Dosage de l'alumine.

La solution, séparée du bismuth, est traitée par l'ammoniaque et le chlorhydrate d'ammoniaque; l'hydrate d'alumine se dépose. On opère suivant la méthode décrite dans l'analyse des liquides et on pèse l'alumine anhydre.

Séparation de l'aluminium et du glucinium.

Dans le cas particulier du ciment P, l'ammoniaque, en présence du chlorhydrate d'ammoniaque, précipite la glucine en même temps que l'alumine. La méthode de Parsons et Barnes ⁽²⁶⁾ fonde la séparation de ces oxydes sur la solubilité de l'hydrate de glucine dans une solution bouillante de bicarbonate de soude. L'alumine reste inaltérée.

1° L'addition d'ammoniaque, en présence de chlorhydrate d'ammoniaque, précipite à l'ébullition les hydrates d'alumine et de glucine.

2° L'hydrate de glucine est dissous dans une liqueur bouillante de bicarbonate de soude à 10 0/0.

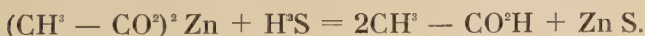
Pour éviter la dissociation de la solution bicarbonatée qui se produit dès 80°, nous avons chauffé le mélange d'oxydes et de bicarbonate de soude en tubes scellés. En reprenant par l'eau bouillante, la glucine passe en solution. L'alumine insoluble est alors séparée, lavée et pesée.

3° Dans la liqueur, acidulée par l'acide chlorhydrique, l'addition d'ammoniaque, à l'ébullition, reprécipite l'oxyde de glucinium qui est recueilli, lavé, séché et pesé.

Dosage de l'oxyde de zinc.

Le zinc resté en solution, soit à l'état de chlorure, après précipitation du sulfure de bismuth, soit à l'état de chlorure ammoniacal, après précipitation de l'alumine, est précipité par l'hydrogène sulfuré en milieu acétique. Une simple calcination ne suffisant pas à transformer de grandes quantités de sulfure en oxyde nous avons eu recours à la formation intermédiaire du carbonate de zinc, aisément décomposable en oxyde de zinc et gaz carbonique.

1° La solution ammoniacale est traitée par une solution de carbonate de soude, jusqu'à formation d'un léger trouble que l'on fait disparaître par addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique très étendu. Dans cette solution, presque neutre, on fait passer cinq minutes un courant d'hydrogène sulfuré. Après addition de quelques gouttes d'acétate d'ammoniaque, on précipite le sulfure de zinc par l'hydrogène sulfuré passant jusqu'à saturation.



Le précipité est lavé à l'eau chaude additionnée d'hydrogène sulfuré et d'acide acétique, puis dissous dans un léger excès d'acide chlorhydrique étendu. La solution est abandonnée dans un lieu chaud jusqu'à ce qu'elle ne répande plus l'odeur d'hydrogène sulfuré.

2° Le carbonate de soude y précipite du carbonate de zinc.



qui, après lavage à l'eau chaude, est filtré et séché à l'étuve.

3° Le carbonate de zinc est transformé en oxyde par calcination au rouge vif :



Pour éviter la réduction de l'oxyde de zinc et la volatilisation du métal ainsi formé, il faut séparer le précipité du filtre, qui est humecté avec une solution de nitrate d'ammoniaque et brûlé isolément. On pèse l'oxyde dont le poids p donne l'oxyde de zinc dans la prise d'essai.

Séparation du calcium et du magnésium.

Fréquemment le dosage du zinc, précédant celui du calcium, nous a placé en milieu acétique. Fréquemment aussi le calcium est accompagné de magnésium. Or l'acide oxalique précipite une solution acétique de magnésie. Le précipité d'oxalate de calcium, obtenu dans ces conditions, est toujours plus ou moins souillé d'oxalate de magnésie. Fabre (27) a mis en évidence, par l'examen spectrographique, la présence de magnésium dans ces précipités. Mais l'oxalate de magnésie est facilement ionisable et Canals (28) a démontré que l'acide oxalique ne précipite plus la magnésie lorsque la dilution atteint 1 pour 600. Il est donc possible d'éliminer l'oxalate de magnésie par de nombreux lavages à l'eau bouillante.

1° Dans la liqueur chaude additionnée d'oxalate d'ammoniaque et d'ammoniaque, jusqu'à odeur ammoniacale, la totalité de l'oxalate de calcium et une partie de l'oxalate de magnésie précipitent.

2° Par de nombreux lavages à l'eau bouillante l'oxa-

late de magnésie, s'ionisant, passe en solution. La dissolution est complète lorsque l'eau de lavage ne décolore plus, en milieu sulfurique, 2 à 3 gouttes d'une solution de permanganate à 1/1000.

Dosage du calcium.

L'oxalate de calcium, resté sur le filtre, est versé dans un flacon d'Erlenmeyer, additionné d'eau sulfurique, et titré suivant la méthode au caméléon. Le nombre de centimètres cubes $n \times 0,0028$ donne le poids de chaux dans la prise d'essai.

Dosage du magnésium.

On l'effectue, dans la liqueur provenant de la séparation de l'oxalate de calcium, additionnée des eaux de lavage réunies et concentrées, par précipitation, dans les conditions convenables (Voir analyse des liquides), du phosphate ammoniaco-magnésien, séparation après lavage et transformation en pyrophosphate par calcination. Le poids de pyrophosphate, multiplié par 0,36242, donne la magnésie dans la prise d'essai.

Dosage du chrome.

Dans le liquide N, en l'absence d'alumine, le chrome a été dosé à l'état de sesquioxyde. Pour cela une partie aliquote de ciment (1 gramme environ) est traitée par l'eau à chaud. Le chrome, existant dans le ciment à l'état de chromate de potassium, passe en solution. La solution aqueuse, soumise à un courant d'anhydride sulfureux, vire au vert par formation d'un sel de chrome; celui-ci est précipité, après élimination de l'excès d'anhydride sulfureux à l'ébullition, par le chlorhydrate d'ammonia-

que et l'ammoniaque. Après lavage et calcination, on obtient un résidu de sesquioxyde de chrome que l'on pèse.

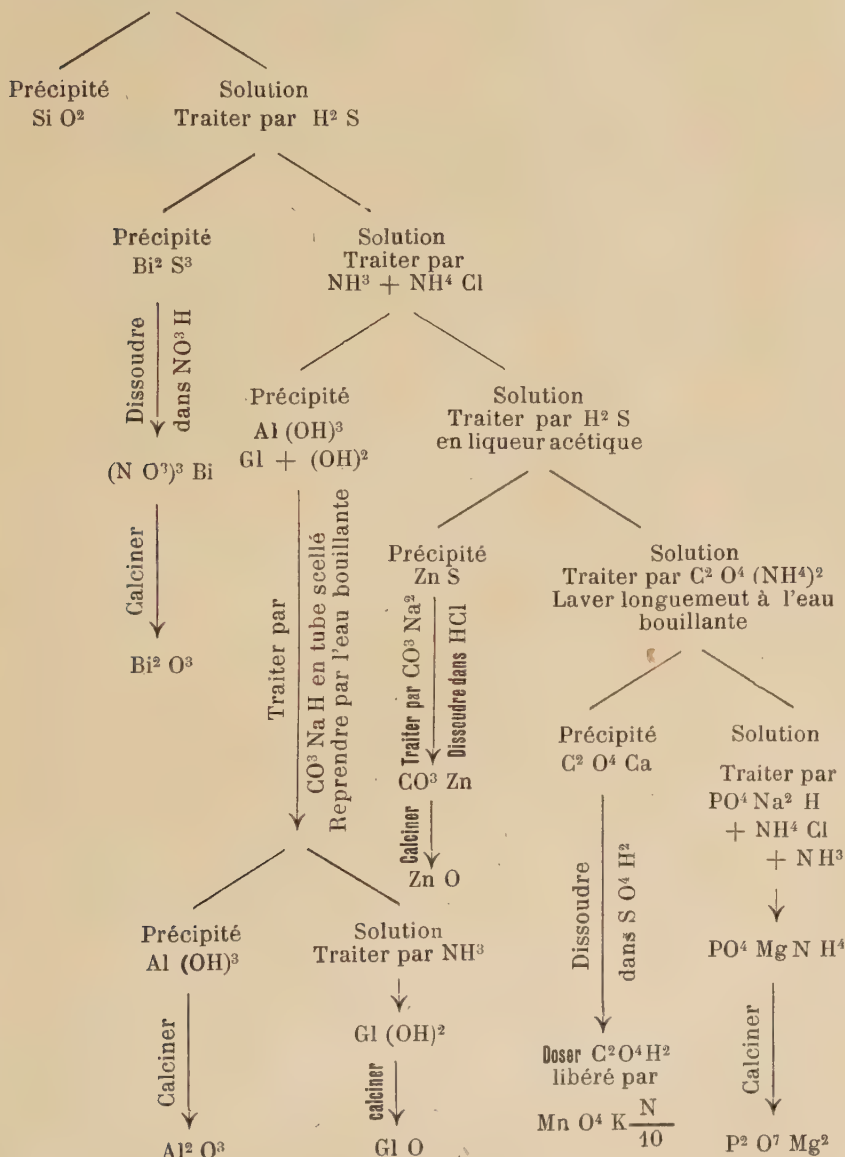
Le poids d'oxyde de chrome multiplié par 1,275 donne le poids de chromate de potassium dans la prise d'essai.

Le tableau suivant schématise les diverses opérations de dosage dans les poudres.

(Voir tableau page suivante).

Prise d'essai : 1 gr. environ

Traiter par HCl
Evaporer à siccité, dessécher à l'étuve, reprendre par l'eau chlorhydrique



Acide Fluorhydrique

Prise d'essai spéciale : 1 gramme

Fondre avec $\text{CO}^3 \text{Na}^2$
laver
à l'eau ammoniacale

Précipité
 $\text{SiO}^2 + \text{Al}^3 \text{O}^3$

Solution
Alcaliniser par $\text{CO}^3 \text{N}^2$
Traiter par $\text{Cl}^2 \text{Ca}$

$\text{CO}^3 \text{Ca} + \text{F}^2 \text{Ca}$ précipités
Traiter par $\text{CH}^3 - \text{CO}^2 \text{H}$

Solution
 $(\text{CH}^3 - \text{CO}^2)^2 \text{Ca}$

Précipité
 $\text{F}^2 \text{Ca}$

Acide phosphorique

Prise d'essai spéciale : 1 gramme

Chauffer + $\text{HCl} + \text{FH} \rightarrow \text{FH} \uparrow$
Le résidu chauffé dans $\text{NO}^3 \text{H}$ dilué
+ solution nitromolybdique

Phosphomolybdate
d'ammoniaque précipité

Dissoudre dans NH^3
Traiter par mixture
magnésienne

$\text{PO}^4 \text{Mg} \text{N} \text{H}^4$

Calciner

$\text{P}^2 \text{O}^7 \text{Mg}^2$

Liquides des ciments au phosphate de zinc

Acide Phosphorique total :

CIMENT A.

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 9 \text{ gr. } 8991 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{P}^3 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 9, \quad 8222 \\ & & \hline & & \text{P}^3 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} = 0, \quad 0769 \end{array}$$

$$\text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ 0/0} = 0,0769 \times 0,88288 \times 1000 = 67 \text{ gr. } 8834$$

CIMENT B.

Acide Phosphorique total :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 9 \text{ gr. } 8983 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{P}^3 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 9, \quad 7878 \\ & & \hline & & \text{P}^3 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} = 0, \quad 1105 \end{array}$$

$$\text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ pour } 100 \text{ cc.} = 0 \text{ gr. } 1105 \times 0,88288 \times 1000 = 97 \text{ gr. } 5382$$

CIMENT C.

Acide Phosphorique total :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 8 \text{ gr. } 9613 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{P}^3 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 8, \quad 8481 \\ & & \hline & & \text{P}^3 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} = 0, \quad 1132 \end{array}$$

$$\text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ pour } 100 \text{ cc.} = 0 \text{ gr. } 1132 \times 0,88288 \times 1000 = 99 \text{ gr. } 922$$

Alumine :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 8 \text{ gr. } 5733 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{Al}^3 \text{ O}^3 + 8, \quad 5635 \\ & & \hline & & \text{Al}^3 \text{ O}^3 \text{ dosée} = 0, \quad 0098 \end{array}$$

$$\text{Al}^3 \text{ O}^3 \text{ pour } 100 \text{ cc.} = 0 \text{ gr. } 0098 \times 1000 = 9 \text{ gr. } 8.$$

Chaux :

$$\text{Mn O}^4 \text{ K } \frac{\text{N}}{100} = 0 \text{ cc. } 1$$

$$\text{Ca O dosée} = 0,1 \times 0,00028 = 0 \text{ gr. } 000028$$

$$\text{Ca O pour 100 cc.} = 0,000028 \times 1000 = 0 \text{ gr. } 0280$$

Acidité :

Acide Phosphorique libre :

$$\text{Na OH } \frac{\text{N}}{10} = 4 \text{ cc. } 4.$$

$$\text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ pour 100 cc.} = 4,4 \times 0.098 \times 100 = 43 \text{ gr. } 3$$

Acide Phosphorique combiné monobasique :

$$\text{Na OH } \frac{\text{N}}{10} = 14 \text{ cc. } 6$$

$$\text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ pour 100 cc.} = (14,6 - 8,8) \times 0.098 \times 100 = 56 \text{ gr. } 3$$

CIMENT D.

Acide Phosphorique total :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 6 \text{ gr. } 1980 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 6, \quad 0642 \end{array}$$

$$\text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} = 0, \quad 1338$$

$$\text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ pour 100 cc.} = 0,1338 \times 0,88288 \times 1000 = 118 \text{ gr. } 129$$

Alumine :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 9 \text{ gr. } 8983 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{Al}^2 \text{ O}^3 + 9, \quad 8849 \end{array}$$

$$\text{Al}^2 \text{ O}^3 \text{ dosé} = 0, \quad 0134$$

$$\text{Al}^2 \text{ O}^3 \text{ pour 100 cc.} = 0,0134 \times 1000 = 13 \text{ gr. } 4.$$

Acidité :

Acide Phosphorique libre :

$$\text{Na OH} \frac{\text{N}}{10} = 41 \text{ cc. } 8$$

$$\text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ pour } 100 \text{ cc.} = 41,8 \times 0,0098 \times 100 = 40 \text{ gr. } 96$$

Acide Phosphorique combiné monobasique :

$$\text{Na OH} \frac{\text{N}}{10} = 162 \text{ gr. } 4$$

$$\text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ combiné} = (162,4 - 83,6) \times 0,0098 \times 100 = 77 \text{ gr. } 23$$

CIMENT E.

Acide Phosphorique total :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 6 \text{ gr. } 3653 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 6, \quad 3542 \\ & & \hline \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} & = & 0, \quad 0111 \end{array}$$

$$\text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ pour } 100 \text{ cc.} = 0 \text{ gr. } 0111 \times 0,88288 \times 1000 = 98 \text{ gr. } 08$$

Alumine :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 9 \text{ gr. } 8996 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{Al}^3 \text{ O}^3 + 9, \quad 8879 \\ & & \hline \text{Al}^3 \text{ O}^3 \text{ dosée} & = & 0, \quad 0117 \end{array}$$

$$\text{Al}^3 \text{ O}^3 \text{ pour } 100 \text{ cc.} = 0 \text{ gr. } 0117 \times 1000 = 11 \text{ gr. } 7$$

Chaux :

Nous n'avons obtenu que des traces d'oxalate de calcium.

Acidité :

PO⁴ H³ libre.

$$\text{Na OH} \frac{\text{N}}{10} = 31 \text{ cc. } 2$$

$$\text{PO}^4\text{H}^3 \text{ libre pour } 100 \text{ cc.} = 31,2 \times 0,00098 \times 100 = 30 \text{ gr. } 6.$$

PO⁴ H³ combiné monobasique.

$$\text{Na OH} \frac{\text{N}}{10} = 130 \text{ cc.}$$

$$\begin{aligned} \text{PO}^4\text{H}^3 \text{ combiné pour } 100 \text{ cc.} &= (130 - 62,4) \times \\ &\times 0,0098 \times 100 = 67 \text{ gr. } 2. \end{aligned}$$

CIMENT F.

Acide Phosphorique total :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 6 \text{ gr. } 3658 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{P}^2\text{O}^7\text{Mg}^2 + 6, \quad 2552 \\ & & \hline \text{P}^2\text{O}^7\text{Mg}^2 \text{ dosé} & = & 0, \quad 1106 \end{array}$$

$$\text{PO}^4\text{H}^3 \text{ pour } 100 \text{ cc.} = 0 \text{ gr. } 1106 \times 1000 \times 0,88288 = 97 \text{ gr. } 64$$

Alumine :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 6 \text{ gr. } 3651 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{Al}^2\text{O}^3 + 6, \quad 3526 \\ & & \hline \text{Al}^2\text{O}^3 \text{ dosé} & = & 0, \quad 0125 \end{array}$$

$$\text{Al}^2\text{O}^3 \text{ pour } 100 \text{ cc.} = 0 \text{ gr. } 0125 \times 1000 = 12 \text{ gr. } 50.$$

Acidité :

PO⁴ H³ libre.

$$\text{Na OH} \frac{\text{N}}{10} = 26 \text{ cc.}$$

$$\text{PO}^4\text{H}^3 \text{ pour } 100 \text{ cc.} = 26 + 0,0098 \times 100 = 25 \text{ gr. } 5.$$

CIMENT G.

Acide Phosphorique total :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 8 \text{ gr. } 5735 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 8, \quad 4530 \\ & & \hline \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} & = & 0, \quad 1205 \end{array}$$

$$\text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ pour } 100 \text{ cc.} = 0 \text{ gr. } 1205 \times 0,88288 \times \\ \times 1000 = 106 \text{ gr. } 387.$$

Alumine :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 9 \text{ gr. } 9986 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{Al}^2 \text{ O}^3 + 9, \quad 9901 \\ & & \hline \text{Al}^2 \text{ O}^3 \text{ dosé} & = & 0, \quad 0085 \end{array}$$

$$\text{Al}^2 \text{ O}^3 \text{ pour } 100 \text{ cc.} = 0 \text{ gr. } 0085 \times 1000 = 8 \text{ gr. } 5.$$

Oxyde de Zinc :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 8 \text{ gr. } 5733 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{ZnO} + 8, \quad 5621 \\ & & \hline \text{ZnO dosé} & = & 0, \quad 0112 \end{array}$$

$$\text{ZnO pour } 100 \text{ cc.} = 0,0112 \times 1000 = 11 \text{ gr. } 2.$$

Magnésie :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 6 \text{ gr. } 1980 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 6, \quad 1953 \\ & & \hline \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} & = & 0, \quad 0027 \end{array}$$

$$\text{Mg O pour } 100 \text{ cc.} = 0,0027 \times 0,36242 \times 1000 = 0 \text{ gr. } 978$$

Acidité :

PO⁴ H³ libre.

$$\text{Na OH} \frac{\text{N}}{10} = 26 \text{ cc. } 8$$

$$\text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ libre} = 26,8 \times 0,0098 \times 100 = 26 \text{ gr. } 271.$$

PO⁴ H³ combiné monobasique.

$$\text{Na OH} \frac{\text{N}}{10} = 135 \text{ cc. 2.}$$

$$\begin{aligned} \text{' PO}^4 \text{ H}^3 \text{ combiné pour 100 cc.} &= (135,2 - 43,6) \times \\ &\times 0,0098 \times 100 = 89 \text{ gr. 11.} \end{aligned}$$

CIMENT H.

Acide Phosphorique total :

$$\begin{aligned} 20 \text{ gr.} &= \text{Creuset} + 8 \text{ gr. 5735} \\ 20 \text{ gr.} &= \text{Creuset} + \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 8, \quad 4607 \\ \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} &= 0, \quad 1131 \end{aligned}$$

$$\text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ pour 100 cc.} = 0,1131 \times 0,88288 \times 100 = 99 \text{ gr. 85.}$$

Alumine :

$$\begin{aligned} 20 \text{ gr.} &= \text{Creuset} + 9 \text{ gr. 8985} \\ 20 \text{ gr.} &= \text{Creuset} + \text{Al}^2 \text{ O}^3 + 9, \quad 8846 \\ \text{Al}^2 \text{ O}^3 \text{ dosé} &= 0, \quad 0139 \end{aligned}$$

$$\text{Al}^2 \text{ O}^3 \text{ pour 100 cc.} = 0 \text{ gr. 0139} \times 1000 = 13 \text{ gr. 9.}$$

Oxyde de Zinc :

$$\begin{aligned} 20 \text{ gr.} &= \text{Creuset} + 6 \text{ gr. 3656} \\ 20 \text{ gr.} &= \text{Creuset} + \text{ZnO} + 6, \quad 3629 \\ \text{ZnO dosé} &= 0, \quad 0027 \end{aligned}$$

$$\text{ZnO pour 100 cc.} = 0,0027 \times 1000 = 2 \text{ gr. 7.}$$

Magnésie :

$$\begin{aligned} 20 \text{ gr.} &= \text{Creuset} + 6 \text{ gr. 1981} \\ 20 \text{ gr.} &= \text{Creuset} + \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 6, \quad 1969 \\ \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} &= 0, \quad 0012 \end{aligned}$$

$$\text{Mg O pour 100 cc.} = 0,0012 \times 0,36242 \times 1000 = 0 \text{ gr. 434}$$

Acidité :

Acide Phosphorique libre :

$$\text{Na OH} \frac{\text{N}}{10} = 10 \text{ cc. 4.}$$

$$\text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ libre pour 100 cc.} = 10,4 \times 0,0098 \times 100 = 10 \text{ gr. 23.}$$

Acide Phosphorique combiné monobasique :

$$\text{Na OH} \frac{\text{N}}{10} = 100 \text{ cc. 7.}$$

$$\begin{aligned} \text{PO}^4 \text{ H}^1 \text{ combiné pour 100 cc.} &= (100,7 - 20,8) \times \\ &\times 0,0098 \times 100 = 89 \text{ gr. 02.} \end{aligned}$$

CIMENT I.

Acide Phosphorique total :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 6 \text{ gr. } 3657 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{P}^3 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 6, \quad 2660 \\ & & \hline \text{P}^3 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} & = & 0, \quad 0997 \end{array}$$

$$\text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ pour 100 cc.} = 0,0997 \times 0,88288 \times 100 = 88 \text{ gr. 1231.}$$

Alumine :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 6 \text{ gr. } 1980 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{Al}^2 \text{ O}^3 + 6, \quad 1841 \\ & & \hline \text{Al}^2 \text{ O}^3 \text{ dosé} & = & 0, \quad 0139 \end{array}$$

$$\text{Al}^2 \text{ O}^3 \text{ pour 100 cc.} = 0,0139 \times 1000 = 13 \text{ gr. 9.}$$

Acidité :

Acide Phosphorique libre :

$$\text{Na OH} \frac{\text{N}}{10} = 8 \text{ cc. 1.}$$

$$\text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ libre pour 100 cc.} = 8,1 \times 0,0098 \times 100 = 7 \text{ gr. 9.}$$

Acide Phosphorique combiné monobasique :

$$\text{Na OH} \frac{\text{N}}{10} = 97 \text{ cc. } 9.$$

$$\text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ combiné pour } 100 \text{ cc.} = (97,9 - 16,2) \times \\ \times 0,0098 \times 100 = 80 \text{ gr. } 1.$$

CIMENT J.

Acide Phosphorique total :

$$\begin{array}{r} 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + 8 \text{ gr. } 9612 \\ 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + \text{P}^3 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 8, \quad 8864 \\ \hline \text{P}^3 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} = 0, \quad 0748 \end{array}$$

$$\text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ pour } 100 \text{ cc.} = 0,0748 \times 0,88288 \times 1000 = 66 \text{ gr. } 03.$$

Alumine :

$$\begin{array}{r} 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + 9 \text{ gr. } 8987 \\ 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + \text{Al}^3 \text{ O}^3 + 9, \quad 8929 \\ \hline \text{Al}^3 \text{ O}^3 \text{ dosé} = 0, \quad 0058 \end{array}$$

$$\text{Al}^3 \text{ O}^3 \text{ pour } 100 \text{ cc.} = 0 \text{ gr. } 0058 \times 1000 = 5 \text{ gr. } 8.$$

Oxyde de Zinc :

$$\begin{array}{r} 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + 8 \text{ gr. } 9617 \\ 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + \text{ZnO} + 8, \quad 9505 \\ \hline \text{ZnO dosé} = 0, \quad 0112 \end{array}$$

$$\text{ZnO pour } 100 \text{ cc.} = 0,0112 \times 1000 = 11 \text{ gr. } 2.$$

Acidité :

Acide Phosphorique libre :

$$\text{Na OH} \frac{\text{N}}{10} = 5 \text{ cc. } 6.$$

$$\text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ libre pour } 100 \text{ cc.} = 5,6 \times 0,0098 \times 100 = 5 \text{ gr. } 51$$

Acide Phosphorique combiné monobasique :

$$\text{Na OH} \frac{\text{N}}{10} = 72 \text{ cc. } 3.$$

$$\text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ combiné monobasique} = (72,3 - 11,2) \times \\ \times 0,0098 \times 100 = 60 \text{ gr. } 32.$$

CIMENT K.

Acide Phosphorique total :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 9 \text{ gr. } 8980 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{P}^3 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 9, \quad 7798 \\ & & \hline & & \text{P}^3 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} = 0, \quad 1192 \end{array}$$

$$\text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ pour } 100 \text{ cc.} = 0,1192 \times 0,88288 \times 1000 = 105 \text{ gr. } 23.$$

Alumine :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 9 \text{ gr. } 8985 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{Al}^2 \text{ O}^3 + 9, \quad 8840 \\ & & \hline & & \text{Al}^2 \text{ O}^3 \text{ dosé} = 0, \quad 0145 \end{array}$$

$$\text{Al}^2 \text{ O}^3 \text{ pour } 100 \text{ cc.} = 0,0145 \times 1000 = 14 \text{ gr. } 5.$$

Oxyde de Zinc :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 6 \text{ gr. } 3657 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{ZnO} + 6, \quad 3556 \\ & & \hline & & \text{ZnO dosé} = 0, \quad 0101 \end{array}$$

$$\text{ZnO pour } 100 \text{ cc.} = 0,0101 \times 1000 = 10 \text{ gr. } 1.$$

Chaux :

$$\text{Mn O}^4 \text{ K} \frac{\text{N}}{100} = 0 \text{ cc. } 2.$$

$$\begin{array}{l} \text{CaO dosé} = 0,2 \times 0,00028 = 0,000056 \\ \text{CaO pour } 100 \text{ cc.} = 0,000056 \times 1000 = 0,056 \end{array}$$

Acidité :

Acide Phosphorique monobasique :

$$\text{Na OH} \frac{\text{N}}{10} = 100 \text{ cc. } 8.$$

$$\text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ pour } 100 \text{ cc.} = 100,8 \times 0,0098 \times 100 = 100 \text{ gr. } 78$$

Acide Phosphorique bibasique :

$$\text{Na OH} \frac{\text{N}}{10} = 4 \text{ cc. } 8.$$

$$\text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ bibasique pour } 100 \text{ cc.} = 4,8 \times 0,0098 \times 100 = 4 \text{ gr. } 70$$

CIMENT L.

Acide Phosphorique total :

$$\begin{array}{r} 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + 6 \text{ gr. } 3654 \\ 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 6, \quad 2969 \\ \hline \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} = 0, \quad 0685 \end{array}$$

$$\text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ pour } 100 \text{ cc.} = 0,0685 \times 0,88288 \times 1000 = 60 \text{ gr. } 4772$$

Alumine :

$$\begin{array}{r} 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + 6 \text{ gr. } 1985 \\ 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + \text{Al}^2 \text{ O}^3 + 6, \quad 1928 \\ \hline \text{Al}^2 \text{ O}^3 \text{ dosé} = 0, \quad 0057 \end{array}$$

$$\text{Al}^2 \text{ O}^3 \text{ pour } 100 \text{ cc.} = 0,0057 \times 1000 = 5 \text{ gr. } 7.$$

Oxyde de Zinc :

$$\begin{array}{r} 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + 8 \text{ gr. } 5730 \\ 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + \text{ZnO} + 8, \quad 5624 \\ \hline \text{ZnO dosé} = 0, \quad 0106 \end{array}$$

$$\text{ZnO pour } 100 \text{ cc.} = 0,0106 \times 1000 = 10 \text{ gr. } 6.$$

Magnésie :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 9 \text{ gr. } 8982 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 9, \quad 8915 \\ & & \hline & & \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} = 0, \quad 0067 \end{array}$$

$$\text{MgO pour 100 cc.} = 0,0067 \times 0,36242 \times 1000 = 1 \text{ gr. } 45.$$

Acidité :

Acide Phosphorique monobasique :

$$\text{Na OH} \frac{\text{N}}{10} = 52 \text{ cc. } 5$$

$$\text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ combiné monobasique pour 100 cc.} = 52,5 \times 0,0098 \times 100 = 51 \text{ gr. } 9.$$

Acide Phosphorique bibasique :

$$\text{SO}^4 \text{ H}^2 \frac{\text{N}}{10} = 4 \text{ cc.}$$

$$\text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ pour 100 cc.} = 4 \times 0,0098 \times 100 = 3 \text{ gr. } 92.$$

CIMENT M.

Acide Phosphorique total :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 8 \text{ gr. } 9667 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 8, \quad 8614 \\ & & \hline & & \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} = 0, \quad 1053 \end{array}$$

$$\text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ pour 100 cc.} = 0,1053 \times 0,88288 \times 1000 = 92 \text{ gr. } 96.$$

Alumine :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 6 \text{ gr. } 5731 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{Al}^3 \text{ O}^3 + 6, \quad 5677 \\ & & \hline & & \text{Al}^3 \text{ O}^3 \text{ dosé} = 0, \quad 0054 \end{array}$$

$$\text{Al}^3 \text{ O}^3 \text{ pour 100 cc.} = 0,0054 \times 1000 = 5 \text{ gr. } 4.$$

Oxyde de Zinc :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 6 \text{ gr.} \quad 3651 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{ZnO} + 6, \quad 3449 \\ & & \hline \text{ZnO dosé} & = & 0, \quad 0202 \end{array}$$

$$^{\circ} \text{ ZnO pour 100 cc.} = 0,0202 \times 1000 = 20 \text{ gr. } 2.$$

Magnésie :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 5 \text{ gr.} \quad 3732 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 5, \quad 3529 \\ & & \hline \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} & = & 0, \quad 0113 \end{array}$$

$$\text{MgO pour 100 cc.} = 0,0113 \times 0,36242 \times 1000 = 4 \text{ gr. } 39.$$

Acidité :

Acide Phosphorique combiné monobasique :

$$\text{Na OH} \frac{\text{N}}{10} = 78 \text{ cc.}$$

$$\text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ pour 100 cc.} = 78 \times 0,0098 \times 100 = 76 \text{ gr. } 4.$$

Acide Phosphorique combiné bibasique :

$$\text{SO}^4 \text{ H}^2 \frac{\text{N}}{10} = 32 \text{ cc. } 6.$$

$$\text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ pour 100 cc.} = 32,6 \times 0,0098 \times 100 = 31 \text{ gr. } 91.$$

CIMENT N.

Acide Phosphorique total :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 8 \text{ gr.} \quad 5730 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 8, \quad 4898 \\ & & \hline \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} & = & 0, \quad 0832 \end{array}$$

$$\text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ pour 100 cc.} = 0,0832 \times 0,88288 \times 1000 = 75 \text{ gr. } 455.$$

Alumine :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 8 \text{ gr. } 5735 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{Al}^2 \text{ O}^3 + 8, \quad 5601 \\ & & \hline \text{Al}^2 \text{ O}^3 \text{ dosée} & = & 0, \quad 0134 \end{array}$$

$$\text{Al}^2 \text{ O}^3 \text{ pour } 100 \text{ cc.} = 0,0134 \times 1000 = 13 \text{ gr. } 4.$$

Oxyde de Zinc :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 6 \text{ gr. } 3658 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{ZnO} + 6, \quad 3558 \\ & & \hline \text{ZnO dosé} & = & 0, \quad 0100 \end{array}$$

$$\text{ZnO pour } 100 \text{ cc.} = 0,0100 \times 1000 = 10 \text{ gr.}$$

Magnésie :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 9 \text{ gr. } 8985 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 9, \quad 8975 \\ & & \hline \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} & = & 0, \quad 0010 \end{array}$$

$$\text{MgO pour } 100 \text{ cc.} = 0,0010 \times 0,36242 \times 1000 = 0 \text{ gr. } 35.$$

Acidité :

Acide Phosphorique monobasique :

$$\text{Na OH} \frac{\text{N}}{10} = 54 \text{ cc. } 5$$

$$\text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ pour } 100 \text{ cc.} = 54,5 \times 0,0098 \times 100 = 53 \text{ gr. } 4.$$

Acide Phosphorique bibasique :

$$\text{SO}^4 \text{ H}^2 \frac{\text{N}}{10} = 19 \text{ cc. } 5$$

$$\text{PO}^4 \text{ H}^2 \text{ pour } 100 \text{ cc.} = 19,5 \times 0,0098 \times 100 = 19 \text{ gr. } 11.$$

Poudres des ciments au phosphate de zinc

CIMENT A.

Prise d'essai 0 gr. 4985

Oxyde de Zinc :

$$\begin{array}{rcl}
 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 9 \text{ gr. } 8998 \\
 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{ZnO} + 9, \quad 4033 \\
 & & \text{ZnO dosé} = 0, \quad 4965 \\
 & & 0,4965 \times 100 \\
 \text{ZnO } 0/0 & = & \frac{\quad}{0,4985} = 99 \text{ gr. } 6.
 \end{array}$$

CIMENT B.

Prise d'essai 0 gr. 9416

Silice :

$$\begin{array}{rcl}
 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 9 \text{ gr. } 8980 \\
 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{SiO}^2 + 9, \quad 8500 \\
 & & \text{SiO}^2 \text{ dosée} = 0, \quad 0480 \\
 & & 0,0480 \times 100 \\
 \text{SiO}^2 0/0 & = & \frac{\quad}{0,9416} = 5 \text{ gr. } 1
 \end{array}$$

Oxyde de Zinc :

$$\begin{array}{rcl}
 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 6 \text{ gr. } 3652 \\
 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{ZnO} + 5, \quad 5912 \\
 & & \text{ZnO dosé} = 0, \quad 7740 \\
 & & 0,7740 \times 100 \\
 \text{ZnO } 0/0 & = & \frac{\quad}{0,9416} = 82 \text{ gr. } 2
 \end{array}$$

Chaux :

$$\begin{array}{rcl}
 & & \text{N} \\
 \text{Mn O}^2 \text{ K} & \frac{\quad}{10} & = 1 \text{ cc. } 3. \\
 \text{CaO dosée} & = & 1,3 \times 0,0028 = 0,00364 \\
 & & 0,00364 \times 100 \\
 \text{CaO } 0/0 & = & \frac{\quad}{0,9416} = 3 \text{ gr. } 9
 \end{array}$$

Magnésie :

$$\begin{array}{r}
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + 9 \text{ gr.} \quad 8982 \\
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 9, \quad 7112 \\
 \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} = 0, \quad 1870 \\
 \text{MgO } 0/0 = \frac{0,1870 \times 100 \times 0,36242}{0,9416} = 7 \text{ gr. } 2
 \end{array}$$

CIMENT C.

Prise d'essai 0,9853

Oxyde de bismuth :

$$\begin{array}{r}
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + 6 \text{ gr.} \quad 3651 \\
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + \text{Bi}^2 \text{ O}^3 + 6, \quad 3226 \\
 \text{Bi}^2 \text{ O}^3 \text{ dosé} = 0, \quad 0425 \\
 \text{Bi}^2 \text{ O}^3 \text{ } 0/0 = \frac{0,0425 \times 100}{0,9853} = 4 \text{ gr. } 3
 \end{array}$$

Oxyde de Zinc :

$$\begin{array}{r}
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + 8 \text{ gr.} \quad 9662 \\
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + \text{ZnO} + 8, \quad 0972 \\
 \text{ZnO dosé} = 0, \quad 8690 \\
 \text{ZnO } 0/0 = \frac{0,869 \times 100}{0,9853} = 87 \text{ gr. } 2
 \end{array}$$

Chaux :

$$\begin{array}{r}
 \text{Mn O}^4 \text{ K} \frac{\text{N}}{10} = 2,1 \\
 \text{CaO dosée} = 2,1 \times 0,0028 = 0,0058 \\
 \text{CaO } 0/0 = \frac{0,0058 \times 100}{0,9853} = 0 \text{ gr. } 6
 \end{array}$$

Magnésie :

$$\begin{array}{r}
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + 8 \text{ gr.} \quad 9662 \\
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 8, \quad 7338 \\
 \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} = 0, \quad 2324 \\
 \hline
 \text{MgO } 0/0 = \frac{0,2324 \times 100 \times 0,36242}{0,9853} = 8 \text{ gr. } 5
 \end{array}$$

CIMENT D_a

Prise d'essai 0 gr. 5132

Silice :

$$\begin{array}{r}
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + 6 \text{ gr.} \quad 1983 \\
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + \text{SiO}^2 + 6, \quad 1629 \\
 \text{SiO}^2 \text{ dosée} = 0, \quad 0354 \\
 \hline
 \text{SiO}^2 0/0 = \frac{0,0354 \times 100}{0,5132} = 6 \text{ gr. } 9
 \end{array}$$

Oxyde de Zinc :

$$\begin{array}{r}
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + 9 \text{ gr.} \quad 8984 \\
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + \text{ZnO} + 9, \quad 5074 \\
 \text{ZnO dosé} = 0, \quad 3910 \\
 \hline
 \text{ZnO } 0/0 = \frac{0,3910 \times 100}{0,5132} = 74 \text{ gr. } 3
 \end{array}$$

Magnésie :

$$\begin{array}{r}
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + 6 \text{ gr.} \quad 1980 \\
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 6, \quad 1099 \\
 \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} = 0, \quad 0881 \\
 \hline
 \text{MgO } 0/0 = \frac{0,0881 \times 100 \times 0,36242}{0,5132} = 20 \text{ gr. } 34.
 \end{array}$$

CIMENT D. β

Prise d'essai 0 gr. 5096.

Silice :

$$\begin{aligned} 20 \text{ gr.} &= \text{Creuset} + 9 \text{ gr. } 8984 \\ 20 \text{ gr.} &= \text{Creuset} + \text{SiO}^2 + 9, \quad 8750 \\ \text{SiO}^2 \text{ dosée} &= 0, \quad 0234 \\ \text{SiO}^2 \text{ 0/0} &= \frac{0,0234 \times 100}{0,5096} = 4 \text{ gr. } 6 \end{aligned}$$

Oxyde de Zinc :

$$\begin{aligned} 20 \text{ gr.} &= \text{Creuset} + 8 \text{ gr. } 5733 \\ 20 \text{ gr.} &= \text{Creuset} + \text{ZnO} + 8, \quad 1948 \\ \text{ZnO dosé} &= 0, \quad 3785 \\ \text{ZnO 0/0} &= \frac{0,3785 \times 100}{0,5096} = 74 \text{ gr. } 1. \end{aligned}$$

Magnésie :

$$\begin{aligned} 20 \text{ gr.} &= \text{Creuset} + 6 \text{ gr. } 3651 \\ 20 \text{ gr.} &= \text{Creuset} + \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 6, \quad 3417 \\ \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} &= 0, \quad 0234 \\ \text{MgO 0/0} &= \frac{0,0234 \times 100 \times 0,36242}{0,5096} = 22 \text{ gr. } 99. \end{aligned}$$

CIMENT E.

Prise d'essai 0 gr. 9932

Oxyde de bismuth :

$$\begin{aligned} 20 \text{ gr.} &= \text{Creuset} + 6 \text{ gr. } 3757 \\ 20 \text{ gr.} &= \text{Creuset} + \text{Bi}^3 \text{ O}^3 + 6, \quad 3648 \\ \text{Bi}^3 \text{ O}^3 \text{ dosé} &= 0, \quad 0109 \\ \text{Bi}^3 \text{ O}^3 \text{ 0/0} &= \frac{0,0109 \times 100}{0,9932} = 1 \text{ gr. } 1 \end{aligned}$$

Oxyde de Zinc :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 8 \text{ gr. } 9622 \\ .0 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{ZnO} + 8, \quad 4259 \\ & & \hline & & \text{ZnO dosé} = 0, \quad 5363 \end{array}$$

$$\text{ZnO } 0/0 = \frac{0,5363 \times 100}{0,9932} = 54 \text{ gr.}$$

Magnésie :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 9 \text{ gr. } 8981 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 8, \quad 7068 \\ & & \hline & & \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} = 1, \quad 1913 \end{array}$$

$$\text{MgO } 0/0 = \frac{1,1913 \times 100 \times 0,36242}{0,9932} = 43 \text{ gr. } 2$$

CIMENT F.

Prise d'essai 0 gr. 9937

Oxyde de bismuth :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 8 \text{ gr. } 9662 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{Bi}^2 \text{ O}^3 + 8, \quad 8887 \\ & & \hline & & \text{Bi}^2 \text{ O}^3 \text{ dosé} = 0, \quad 0775 \end{array}$$

$$\text{Bi}^2 \text{ O}^3 0/0 = \frac{0,0775 \times 100}{0,9937} = 7 \text{ gr. } 8$$

Oxyde de Zinc :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 6 \text{ gr. } 3651 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{ZnO} + 5, \quad 5334 \\ & & \hline & & \text{ZnO dosé} = 0, \quad 8317 \end{array}$$

$$\text{ZnO } 0/0 = \frac{0,8317 \times 100}{0,9937} = 83 \text{ gr. } 7$$

Magnésie :

$$\begin{array}{r}
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + 6 \text{ gr.} \quad 3651 \\
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + \text{P}^3 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 6, \quad 1308 \\
 \text{P}^3 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} = 0, \quad 2343 \\
 \hline
 \text{MgO } 0/0 = \frac{0,2343 \times 100 \times 0,36242}{0,9937} = 8 \text{ gr. } 6
 \end{array}$$

CIMENT G.

Prise d'essai 0,9357

Silice :

$$\begin{array}{r}
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + 6 \text{ gr.} \quad 3655 \\
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + \text{SiO}^2 + 6, \quad 1666 \\
 \text{SiO}^2 \text{ dosée} = 0, \quad 1989 \\
 \hline
 \text{SiO}^2 \text{ } 0/0 = \frac{0,1989 \times 100}{0,9357} = 21 \text{ gr. } 2
 \end{array}$$

Oxyde de bismuth :

$$\begin{array}{r}
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + 5 \text{ gr.} \quad 0963 \\
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + \text{Bi}^3 \text{ O}^3 + 5, \quad 0758 \\
 \text{Bi}^3 \text{ O}^3 \text{ dosé} = 0, \quad 0205 \\
 \hline
 \text{Bi}^3 \text{ O}^3 \text{ } 0/0 = \frac{0,0205 \times 100}{0,9357} = 2 \text{ gr. } 2
 \end{array}$$

Alumine :

$$\begin{array}{r}
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + 6 \text{ gr.} \quad 3650 \\
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + \text{Al}^3 \text{ O}^3 + 5, \quad 9956 \\
 \text{Al}^3 \text{ O}^3 \text{ dosée} = 0, \quad 3694 \\
 \hline
 \text{Al}^3 \text{ O}^3 \text{ } 0/0 = \frac{0,3694 \times 100}{0,9357} = 39 \text{ gr. } 7
 \end{array}$$

Oxyde de Zinc :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 8 \text{ gr. } 9659 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{ZnO} + 8, \quad 6673 \\ & & \hline \text{ZnO dosé} & = & 0, \quad 2986 \end{array}$$

$$\text{ZnO } 0/0 = \frac{0,2986 \times 100}{0,9357} = 32 \text{ gr. } 8$$

Chaux :

$$\text{Mn O}^4 \text{ K} \frac{\text{N}}{10} = 0 \text{ cc. } 8.$$

$$\text{CaO } 0/0 = \frac{0,8 \times 0,0028 \times 100}{0,9357} = 2 \text{ gr. } 3$$

Magnésie :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 6 \text{ gr. } 3653 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 6, \quad 3469 \\ & & \hline \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} & = & 0, \quad 0184 \end{array}$$

$$\text{MgO } 0/0 = \frac{0,0184 \times 100 \times 0,36242}{0,9357} = 0 \text{ gr. } 7$$

Acide Phosphorique

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 5 \text{ gr. } 0963 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 5, \quad 0760 \\ & & \hline \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} & = & 0, \quad 0203 \end{array}$$

$$\text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ O}/0 = \frac{0,0203 \times 100}{0,9357} = 2 \text{ gr. } 5$$

CIMENT H.

Prise d'essai : 0 gr. 6932

Silice :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 6 \text{ gr. } 1980 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{SiO}^2 + 6, \quad 1415 \\ & & \hline \text{SiO}^2 \text{ dosée} & = & 0, \quad 0565 \end{array}$$

$$\text{SiO}^2 \text{ 0/0} = \frac{0,0565 \times 100}{0,6932} = 8 \text{ gr. } 20$$

Oxyde de bismuth :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 8 \text{ gr. } 5731 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{Bi}^2 \text{ O}^3 + 8, \quad 5476 \\ & & \hline \text{Bi}^2 \text{ O}^3 \text{ dosé} & = & 0, \quad 0255 \end{array}$$

$$\text{Bi}^2 \text{ O}^3 \text{ 0/0} = \frac{0,0255 \times 100}{0,6932} = 3 \text{ gr. } 6$$

Oxyde de Zinc :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 8 \text{ gr. } 5731 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{ZnO} + 8, \quad 1385 \\ & & \hline \text{ZnO} \text{ dosé} & = & 0, \quad 4346 \end{array}$$

$$\text{ZnO} \text{ 0/0} = \frac{0,4346 \times 100}{0,6932} = 62 \text{ gr. } 7$$

Magnésie :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 6 \text{ gr. } 3655 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 5, \quad 9131 \\ & & \hline \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} & = & 0, \quad 4524 \end{array}$$

$$\text{MgO} \text{ 0/0} = \frac{0,4524 \times 100 \times 0,36242}{0,6932} = 23 \text{ gr. } 5$$

CIMENT I.

Prise d'essai : 0 gr. 9982

Silice :

$$\begin{aligned} 20 \text{ gr.} &= \text{Creuset} + 8 \text{ gr. } 5731 \\ 20 \text{ gr.} &= \text{Creuset} + \text{SiO}^2 + 8, \quad 5282 \\ \text{SiO}^2 \text{ dosée} &= 0, \quad 0449 \\ 0,0449 \times 100 \\ \text{SiO}^2 \text{ 0/0} &= \frac{\quad}{0,9982} = 4 \text{ gr. } 5 \end{aligned}$$

Oxyde de Zinc :

$$\begin{aligned} 20 \text{ gr.} &= \text{Creuset} + 9 \text{ gr. } 8975 \\ 20 \text{ gr.} &= \text{Creuset} + \text{ZnO} + 9, \quad 0830 \\ \text{ZnO dosé} &= 0, \quad 8145 \\ 0,8145 \times 100 \\ \text{ZnO 0/0} &= \frac{\quad}{0,9982} = 81 \text{ gr. } 6 \end{aligned}$$

Magnésie :

$$\begin{aligned} 20 \text{ gr.} &= \text{Creuset} + 6 \text{ gr. } 3657 \\ 20 \text{ gr.} &= \text{Creuset} + \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 6, \quad 0142 \\ \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} &= 0, \quad 3515 \\ 0,3515 \times 100 \times 0,36242 \\ \text{MgO 0/0} &= \frac{\quad}{0,9982} = 12 \text{ gr. } 7 \end{aligned}$$

CIMENT J.

Prise d'essai : 0 gr. 9989

Silice :

$$\begin{aligned} 20 \text{ gr.} &= \text{Creuset} + 5 \text{ gr. } 0963 \\ 20 \text{ gr.} &= \text{Creuset} + \text{SiO}^2 + 5, \quad 0374 \\ \text{SiO}^2 \text{ dosée} &= 0, \quad 0589 \\ 0,0589 \times 100 \\ \text{SiO}^2 \text{ 0/0} &= \frac{\quad}{0,9989} = 5 \text{ gr. } 9 \end{aligned}$$

Oxyde de bismuth :

$$\begin{array}{rcl}
 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 6 \text{ gr. } 3651 \\
 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{Bi}^3 \text{ O}^3 + 6, \quad 3202 \\
 & & \hline
 & & \text{Bi}^3 \text{ O}^3 \text{ dosé} = 0, \quad 0449 \\
 & & 0,0449 \times 100 \\
 \text{Bi}^3 \text{ O}^3 \text{ 0/0} & = & \frac{\quad}{0,9989} = 4 \text{ gr. } 5
 \end{array}$$

Alumine :

$$\begin{array}{rcl}
 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 8 \text{ gr. } 9660 \\
 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{Al}^3 \text{ O}^3 + 8, \quad 8642 \\
 & & \hline
 & & \text{Al}^3 \text{ O}^3 \text{ dosée} = 0, \quad 1018 \\
 & & 0,1018 \times 100 \\
 \text{Al}^3 \text{ O}^3 \text{ 0/0} & = & \frac{\quad}{0,9989} = 10 \text{ gr. } 2
 \end{array}$$

Oxyde de Zinc :

$$\begin{array}{rcl}
 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 6 \text{ gr. } 3653 \\
 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{ZnO} + 5, \quad 6631 \\
 & & \hline
 & & \text{ZnO dosé} = 0, \quad 7022 \\
 & & 0,7022 \times 100 \\
 \text{ZnO 0/0} & = & \frac{\quad}{0,9989} = 70 \text{ gr. } 3
 \end{array}$$

Chaux :

$$\begin{array}{rcl}
 & & \text{N} \\
 \text{Mn O}^4 \text{ K} & \frac{\quad}{10} & = 4 \text{ cc.} \\
 & & \hline
 \text{CaO dosée} & = & 4 \times 0,0028 = 0,0112 \\
 & & 0,0112 \times 100 \\
 \text{CaO 0/0} & = & \frac{\quad}{0,9989} = 1 \text{ gr. } 12
 \end{array}$$

Magnésie :

$$\begin{array}{rcl}
 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 5 \text{ gr. } 0963 \\
 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{P}^3 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 4, \quad 8517 \\
 & & \hline
 & & \text{P}^3 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} = 0, \quad 2446 \\
 & & 0,2446 \times 100 \times 0,36242 \\
 \text{MgO 0/0} & = & \frac{\quad}{0,9989} = 7 \text{ gr. } 9
 \end{array}$$

CIMENT K.

Prise d'essai : 0 gr. 8931

Oxyde de bismuth :

$$\begin{array}{r}
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + 6 \text{ gr.} \quad 3651 \\
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + \text{Bi}^2 \text{ O}^3 + 6, \quad 3008 \\
 \hline
 \text{Bi}^2 \text{ O}^3 \text{ dosé} = 0, \quad 0643 \\
 \\
 \text{Bi}^2 \text{ O}^3 \text{ 0/0} = \frac{0,0643 \times 100}{0,8931} = 7 \text{ gr. } 2
 \end{array}$$

Oxyde de Zinc :

$$\begin{array}{r}
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + 9 \text{ gr.} \quad 8980 \\
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + \text{ZnO} + 9, \quad 1643 \\
 \hline
 \text{ZnO dosé} = 0, \quad 7337 \\
 \\
 \text{ZnO 0/0} = \frac{0,7337 \times 100}{0,8931} = 85 \text{ gr. } 2
 \end{array}$$

Chaux :

$$\begin{array}{r}
 \text{Mn O}^4 \text{ K} \frac{\text{N}}{10} = 29 \text{ cc.} \\
 \\
 \text{CaO dosée} = 29 \times 0,0028 = 0 \text{ gr. } 0812 \\
 \\
 \text{CaO 0/0} = \frac{0,00812 \times 100}{0,8931} = 9 \text{ gr. } 2
 \end{array}$$

Magnésie :

$$\begin{array}{r}
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + 6 \text{ gr.} \quad 3651 \\
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 6, \quad 2165 \\
 \hline
 \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} = 0, \quad 1486 \\
 \\
 \text{MgO 0/0} = \frac{0,1486 \times 100 \times 0,3642}{0,8931} = 6 \text{ gr.}
 \end{array}$$

CIMENT L.

Prise d'essai : 0 gr. 8993.

Silice :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 9 \text{ gr. } 8981 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{SiO}^2 + 9, \quad 7588 \\ & & \hline \text{SiO}^2 \text{ dosée} & = & 0, \quad 1393 \end{array}$$

$$\text{SiO}^2 \text{ 0/0} = \frac{0,1393 \times 100}{0,8993} = 15 \text{ gr. } 5$$

Oxyde de zinc :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 6 \text{ gr. } 3651 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{ZnO} + 5, \quad 7118 \\ & & \hline \text{ZnO dosé} & = & 0, \quad 6533 \end{array}$$

$$\text{ZnO 0/0} = \frac{0,6533 \times 100}{0,8993} = 72 \text{ gr. } 3$$

Chaux :

$$\text{MnO}^4 \text{ K } \frac{\text{N}}{10} = 11 \text{ c.}$$

$$\text{CaO dosée} = 11 \times 0,0028 = 0 \text{ gr. } 0308$$

$$\text{CaO 0/0} = \frac{0,0308 \times 100}{0,8993} = 3 \text{ gr. } 42$$

Magnésie :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 8 \text{ gr. } 5732 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 8, \quad 3936 \\ & & \hline \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} & = & 0, \quad 1796 \end{array}$$

$$\text{MgO 0/0} = \frac{0,1796 \times 100 \times 0,36242}{0,8993} = 7 \text{ gr. } 2$$

CIMENT M.

Prise d'essai : 0 gr. 9532

Oxyde de zinc :

$$\begin{aligned} 20 \text{ gr.} &= \text{Creuset} + 6 \text{ gr. } 3651 \\ 20 \text{ gr.} &= \text{Creuset} + \text{ZnO} + 5, \quad 5368 \\ \text{ZnO dosé} &= 0, \quad 8283 \\ \text{ZnO 0/0} &= \frac{0,8283 \times 100}{0,9532} = 86 \text{ gr. } 9 \end{aligned}$$

Chaux :

$$\begin{aligned} \text{MnO}^4 \text{ K} \frac{\text{N}}{10} &= 7 \text{ cc.} \\ \text{CaO dosée} &= 7 \times 0,0028 = 0,0196 \\ \text{CaO 0/0} &= \frac{0,0196 \times 100}{0,9532} = 2 \text{ gr. } 05 \end{aligned}$$

Magnésie :

$$\begin{aligned} 20 \text{ gr.} &= \text{Creuset} + 9 \text{ gr. } 8981 \\ 20 \text{ gr.} &= \text{Creuset} + \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 9, \quad 6389 \\ \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} &= 0, \quad 2592 \\ \text{MgO 0/0} &= \frac{0,2592 \times 100 \times 0,36242}{0,9532} = 9 \text{ gr. } 8. \end{aligned}$$

CIMENT N.

Prise d'essai : 0 gr. 9913.

Silice :

$$\begin{aligned} 20 \text{ gr.} &= \text{Creuset} + 9 \text{ gr. } 8981 \\ 20 \text{ gr.} &= \text{Creuset} + \text{SiO}^2 + 9, \quad 8872 \\ \text{SiO}^2 \text{ dosée} &= 0, \quad 0109 \\ \text{SiO}^2 \text{ 0/0} &= \frac{0,0109 \times 100}{0,9913} = 1 \text{ gr. } 1. \end{aligned}$$

Oxyde de zinc :

$$\begin{array}{rcl}
 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 6 \text{ gr. } 9382 \\
 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{ZnO} + 5, \quad 9608 \\
 & & \text{ZnO dosé} = 0, \quad \underline{9774} \\
 \text{ZnO 0/0} & = & \frac{0,9774 \times 100}{0,9913} = 98 \text{ gr. } 6
 \end{array}$$

Chromate de Potassium :

Prise d'essai : 2 gr.

$$\begin{array}{rcl}
 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 6 \text{ gr. } 9382 \\
 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{Cr}^2\text{O}^3 + 6, \quad 9350 \\
 & & \text{Cr}^2\text{O}^3 \text{ dosé} = 0, \quad \underline{0032}
 \end{array}$$

$$\text{CrO}^4\text{K}^2 \text{ 0/0} = 0,0032 \times 1,275 \times 50 = 0 \text{ gr. } 2.$$

L'analyse des liquides porte sur la détermination de l'acide phosphorique, presque régulièrement accompagné d'alumine, souvent d'oxyde de zinc, quelquefois de magnésie et de chaux. Les chiffres étant rapportés à 100 cc. les parties constituantes varient dans les limites suivantes:

PO ⁴ H ³	90 à 106 grammes.
Al ² O ³	11 à 13 grammes.
ZnO	10 à 12 grammes.
MgO	0 gr. 4 à 0 gr. 5.
CaO	0 gr. 02 à 0 gr. 05

Exceptionnellement la proportion d'acide phosphorique s'abaisse à 67 gr. 88 et même 66 gr. 05 (ciments A et J). Ces derniers chiffres se rapportent d'ailleurs à des ciments provisoires et de qualité inférieure. Par contre remarquons la proportion élevée de 118 gr. 129 d'acide phosphorique dans le liquide D.

Les valeurs des bases diffèrent aussi beaucoup d'un liquide à l'autre. La teneur en alumine, rarement supérieure à 14 gr., peut descendre à 8 gr. 5 et même à 5 gr. environ (ciments G - J - L et M). L'oxyde de zinc, dont on a pu doser 70 gr. 2 (M), diminue jusqu'à 2 gr. 7 (H). Les pourcentages de magnésie et de chaux sont toujours très faibles.

Comme on peut s'en rendre compte, il n'existe aucune proportion déterminée entre les divers constituants, pas plus entre l'acide phosphorique et les bases que pour les différentes bases entre elles.

Ce n'est pas la concentration du liquide qu'il faut prendre comme critérium de l'acidité, il ne paraît pas logique non plus de tabler sur le rapport

$$\frac{\text{PO}^4 \text{H}^3}{\text{Al}^2 \text{O}^3 + \text{Zn O} + \text{Mg O} + \text{Ca O}}$$

où les symboles chimiques expriment les proportions pondérales des éléments correspondants. Le facteur im-

portant est le rapport $\frac{\text{PO}^4 \text{H}^3 \text{ total}}{\text{PO}^4 \text{H}^3 \text{ combiné aux bases}}$ que

nous appellerons l'indice d'acidité.

L'analyse qualitative a démontré la présence de phosphates monobasiques, mélangés quelquefois de phosphates bibasiques et, par titrage en présence d'hélianthine, il est possible de déterminer la quantité d'acide phosphorique combiné.

Si, dans tous les ciments, l'acide phosphorique était combiné à l'état monobasique, nous aurions les rapports suivants :

Ciments	PO ⁴ H ³ en grammes	PO ⁴ H ² combiné mono- basique en gr.	Rapport PO ⁴ H ² total PO ⁴ H ³ monobasique
A	67,88	0	
B	97,53	0	
C	99,9	56,3	1,77
D	118,129	77,23	1,53
E	198,08	67,2	1,46
F	97,64	72	1,34
G	106,38	80,11	1,32
H	99,85	89,62	1,12
I	88,12	80,1	1,1
J	66,03	60,52	1,09
K	105,23	110,10	0,955
L	60,47	68,44	0,87
M	92,96	108,08	0,85
N	73,45	92,99	0,79

Les liquides A et B sont de simples solutions d'acide phosphorique, C - D - E - F - G, sont des solutions de phosphates monobasiques dans un excès d'acide phosphorique. La neutralisation est approximativement celle d'une fonction acide monobasique pour les liquides H - I - J - K. Les liquides L - M - N, oscillent entre une fonction acide monobasique et une fonction acide bibasique mais la proportion de phosphates monobasiques y est relativement faible.

Dans les poudres, les divers éléments varient le plus souvent entre les proportions suivantes, rapportées à 100 grammes.

SiO ²	1 à 6 grammes.
ZnO	70 à 80 grammes.
Bi ² O ³	1 à 8 grammes.
MgO	7 à 10 grammes.
CaO	1 à 4 grammes.

Les variations sont cependant très considérables puisque la proportion d'oxyde de zinc passe par un maximum de 99 gr. 6 (Ciment A), et un minimum de 33 gr. 8 (Ciment G). Inversement la proportion des autres cons-

tituants augmente, particulièrement pour la magnésie dont le pourcentage s'élève à 43 gr. 2 quand celui de l'oxyde de zinc n'est plus que de 54 grammes (Ciment E).

Huit des échantillons examinés renfermaient de la silice ; deux d'entre eux seulement en avaient un pourcentage supérieur à 6 grammes (Ciments G 21 gr. 2 et L 15 gr. 5.).

Les poudres G et J contenaient de l'alumine. Le rapport

Si O^2

—— y était voisin de 0,4.

$\text{Al}^2 \text{O}^3$

Il semblait intéressant de comparer quantitativement les poudres D^α et D^β qui s'étaient révélées identiques à l'analyse qualitative. Dans l'échantillon à prise lente, D^α , 74 gr. 3 d'oxyde de zinc sont additionnés de 17 gr. 2 de magnésie et de 6 gr. 9 de silice. La poudre du ciment D^β , échantillon à prise rapide, contient, pour une même proportion d'oxyde de zinc, 18 gr. 8 de magnésie et 4 gr. 6 de silice. La différence réside uniquement dans le rapport de la silice à la magnésie, l'échantillon à prise rapide étant le moins siliceux.

Des essais de dosage de l'acide pyrophosphorique, par la méthode de Berthelot et André, ont donné des résultats très irréguliers pour des prélèvements faits dans un même liquide, à des périodes différentes. Cela s'explique par la transformation rapide de l'acide pyrophosphorique en acide orthophosphorique. Il nous a semblé superflu de les reporter ici. Notons cependant que la proportion d'acide pyrophosphorique ne dépassait jamais 2 grammes, pour 100 grammes de liquide.

Les tableaux suivants donnent la liste et les principa-

les caractéristiques des ciments au phosphate de zinc essayés. Ils ont été rangés dans l'ordre des grandeurs décroissantes de l'indice d'acidité, valeur du rapport :

PO^4H^3 libre

PO^4H^3 combiné à l'état de phosphate monobasique

Liquides des ciments au phosphate de zinc

Ciments	PO^4H^3	Al^2O^3	ZnO	CaO	MgO	PO^4H^3 libre	PO^4H^3 combiné monobasique	PO^4H^3 combiné bibasique
A	67,88							
B	97,53							
C	99,92	9,8		0,028		43,3	56,3	
D	118,12	13,4				40,06	77,23	
E	98,08	11,7	traces			30,6	67,2	
F	97,64	12,5				25,5	72	
G	106,38	8,5	11,2		0,594	26,27	80,11	
H	99,85	13,9	2,7		0,434	10,23	89,02	
I	88,02	13,9	»			7,9	80,1	
J	66,03	5,8	11,2			5,51	60,32	
K	105,23	14,5	10,1	0,056			102,78	2,35
L	60,47	5,7	10,6				51,9	7,22
M	92,96	5,4	20,2				77,5	31,9
N	73,45	13,4	10				53,4	19,1

Poudres des ciments au phosphate de zinc

Résultats rapportés à 100 grammes.

Ciments	SiO ²	PO ⁴ M ³	Bi ² O ³	Al ² O ³	ZnO	MgO	CaO	CrO ⁴ K ²
A					99,6			
B	5,1				82,2	7,2	3,9	
C			4,3		87,2	8,5	0,6	
Da	6,9				74,3	17,2		
Db	4,6				74,1	18,8		
E			1,1		54	43,2		
F			7,8		83,7	8,6		
G	21,2	2,5	2,2	39,7	52,8	0,7	2,3	
H	8,2		3,6		62,7	23,5		
I	4,5				81,6	12,7		
J	5,9		4,5	10,2	70,3	7,9	1,12	
K			7,2		85,2	6	9,2	
L	15,5				72,3	7,2	3,42	
M					86,9	9,8	2,15	
N	1,1				98,6			0,2

Liquides des ciments au silicate

Acide Phosphorique total :

CIMENT O.

20 gr. = Creuset + 6 gr. 1982

20 gr. = Creuset + P³ O⁷ Mg² + 6, 1090

P³ O⁷ Mg² dosé = 0, 0892

P³ O⁷ Mg² pour 100 cc. = 0,0892 × 1000 = 89,2

PO⁴ H³ pour 100 cc. = 89,2 × 0,88288 = 78,75

Alumine :

20 gr. = Creuset + 8 gr. 9627

20 gr. = Creuset + Al² O³ + 8, 9560

Al² O³ dosée = 0, 0067

Al² O³ pour 100 cc. = 0,0067 × 1000 = 6 gr.. 7

Oxyde de zinc :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 6 \text{ gr.} \quad 1985 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{ZnO} + 6, \quad 1955 \\ & & \text{ZnO dosé} = 0, \quad 0030 \end{array}$$

$$\text{ZnO pour 100 cc.} = 0,0030 \times 1000 = 3 \text{ gr.}$$

Chaux :

$$\text{MnO}^4 \text{ K} \frac{\text{N}}{10} = 0 \text{ cc.} \quad 7$$

$$\text{CaO dosée} = 0,7 \times 0,0028 = 0,00196$$

$$\text{CaO pour 100 cc.} = 0,00196 \times 1000 = 1 \text{ gr.} \quad 96.$$

Acidité :

Acide Phosphorique libre :

$$\text{NaOH} \frac{\text{N}}{10} = 24 \text{ cc.} \quad 5$$

$$\text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ libre} = 24,5 \times 0,0098 \times 100 = 24 \text{ gr.}$$

Acide Phosphorique monobasique :

$$\text{NaOH} \frac{\text{N}}{10} = 80 \text{ cc.} \quad 5.$$

$$\begin{aligned} \text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ monobasique} &= (80 \text{ cc.} \quad 5 - 24,5) \times \\ &\times 0,0098 \times 100 = 52 \text{ gr.} \quad 54. \end{aligned}$$

CIMENT P.

Acide Phosphorique total :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 5 \text{ gr.} \quad 3920 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 5, \quad 3026 \\ & & \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} = 0, \quad 0894 \end{array}$$

$$\begin{aligned} \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ pour 100 cc.} &= 0,0894 \times 1000 = 89 \text{ gr.} \quad 4. \\ \text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ pour 100 cc.} &= 89 \text{ gr.} \quad 4 \times 0,88288 = 78 \text{ gr.} \quad 9294. \end{aligned}$$

Alumine :

$$\begin{array}{rcl}
 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 8 \text{ gr. } 9621 \\
 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{Al}^2 \text{ O}^3 + 8, \quad 9574 \\
 & & \hline
 \text{Al}^2 \text{ O}^3 \text{ dosé} & = & 0, \quad 0047 \\
 \text{Al}^2 \text{ O}^3 \text{ pour } 100 \text{ cc.} & = & 0,0047 \times 1000 = 4 \text{ gr. } 7.
 \end{array}$$

Magnésie :

$$\begin{array}{rcl}
 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 6 \text{ gr. } 1988 \\
 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 6, \quad 1880 \\
 & & \hline
 \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} & = & 0, \quad 0108 \\
 \text{MgO pour } 100 \text{ cc.} & = & 0,0108 \times 0,36242 \times 1000 = 3 \text{ gr.}
 \end{array}$$

Oxyde de zinc :

$$\begin{array}{rcl}
 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 6 \text{ gr. } 1988 \\
 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{ZnO} + 6, \quad 1866 \\
 & & \hline
 \text{ZnO dosé} & = & 0, \quad 0122 \\
 \text{ZnO pour } 100 \text{ cc.} & = & 0,0122 \times 1000 = 12 \text{ gr. } 2.
 \end{array}$$

Acidité :

Acide Phosphorique libre :

$$\begin{array}{rcl}
 & \text{N} & \\
 \text{NaOH} & \frac{\quad}{10} & = 3 \text{ cc. } 12. \\
 \text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ pour } 100 \text{ cc.} & = & 3,12 \times 0,0098 \times 100 = 3 \text{ gr. } 07.
 \end{array}$$

Acide Phosphorique monobasique :

$$\begin{array}{rcl}
 & \text{N} & \\
 \text{NaOH} & \frac{\quad}{10} & = 80 \text{ cc. } 4 \\
 \text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ 0/0} & = & (80,4 - 6,24) \times 0,0098 \times 100 = 75 \text{ gr. } 85.
 \end{array}$$

CIMENT Q.

Acide Phosphorique total :

$$\begin{array}{rcl}
 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 5 \text{ gr. } 3924 \\
 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 5, \quad 3023 \\
 & & \hline
 \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} & = & 0, \quad 0901 \\
 \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ pour } 100 \text{ cc.} & = & 0,0901 \times 1000 = 90 \text{ gr. } 1. \\
 \text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ pour } 100 \text{ cc.} & = & 90,1 \times 0,88288 = 79 \text{ gr. } 54.
 \end{array}$$

Alumine :

$$\begin{array}{rcl}
 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 8 \text{ gr. } 9627 \\
 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{Al}^2 \text{ O}^3 + 8, \quad 3529 \\
 & & \hline
 \text{Al}^2 \text{ O}^3 \text{ dosée} & = & 0, \quad 0098 \\
 \text{Al}^2 \text{ O}^3 \text{ pour } 100 \text{ cc.} & = & 0,0098 \times 1000 = 9 \text{ gr. } 8.
 \end{array}$$

Oxyde de zinc :

$$\begin{array}{rcl}
 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 5 \text{ gr. } 3921 \\
 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{ZnO} + 5, \quad 3836 \\
 & & \hline
 \text{ZnO dosé} & = & 0, \quad 0085 \\
 \text{ZnO pour } 100 \text{ cc.} & = & 0,0085 \times 1000 = 8 \text{ gr. } 5.
 \end{array}$$

Acidité :

Acide Phosphorique libre :

$$\begin{array}{rcl}
 \text{NaOH} \frac{\text{N}}{10} & = & 1 \text{ cc. } 7. \\
 \text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ pour } 100 \text{ cc.} & = & 1 \text{ cc. } 7 \times 0,0098 \times 100 = 1 \text{ gr. } 66.
 \end{array}$$

Acide Phosphorique monobasique :

$$\begin{array}{rcl}
 \text{NaOH} \frac{\text{N}}{10} & = & 80 \text{ cc. } 3. \\
 \text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ pour } 100 \text{ cc.} & = & (80,3 - 3,4) \times 0,0098 \times 100 = 77 \text{ gr.}
 \end{array}$$

CIMENT R.

Acide Phosphorique total :

$$\begin{array}{r}
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + 9 \text{ gr.} \quad 8992 \\
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + \text{P}^3 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 9, \quad 8229 \\
 \hline
 \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} = 0, \quad 0763 \\
 \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ pour } 100 \text{ cc.} = 0,0763 \times 1000 = 76 \text{ gr. } 3. \\
 \text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ pour } 100 \text{ cc.} = 76,3 \times 0,88288 = 67 \text{ gr. } 3637.
 \end{array}$$

Alumine :

$$\begin{array}{r}
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + 6 \text{ gr.} \quad 1982 \\
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + \text{Al}^2 \text{ O}^3 + 6, \quad 1850 \\
 \hline
 \text{Al}^2 \text{ O}^3 \text{ dosée} = 0, \quad 0132 \\
 \text{Al}^2 \text{ O}^3 \text{ pour } 100 \text{ cc.} = 0,0132 \times 1000 = 13 \text{ gr. } 2.
 \end{array}$$

Acidité :

Acide Phosphorique monobasique :

$$\begin{array}{r}
 \text{NaOH} \frac{\text{N}}{10} = 50 \text{ cc. } 1. \\
 \text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ pour } 100 \text{ cc.} = 50,1 \times 0,0098 \times 100 = 49 \text{ gr. } 9.
 \end{array}$$

Acide Phosphorique bibasique :

$$\begin{array}{r}
 \text{SO}^3 \text{ H}^3 \frac{\text{N}}{10} = 17 \text{ cc. } 7. \\
 \text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ pour } 100 \text{ cc.} = 17,7 \times 0,0098 \times 100 = 17 \text{ cc. } 4.
 \end{array}$$

CIMENT S.

Acide Phosphorique total :

$$\begin{array}{r}
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + 6 \text{ gr.} \quad 1985 \\
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + \text{P}^3 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 6, \quad 1216 \\
 \hline
 \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} = 0, \quad 0769 \\
 \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ pour } 100 \text{ cc.} = 0,0769 \times 1000 = 76 \text{ gr. } 5 \\
 \text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ pour } 100 \text{ cc.} = 76,9 \times 0,88288 = 67 \text{ gr. } 89.
 \end{array}$$

Alumine :

$$\begin{array}{rcl}
 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 5 \text{ gr.} \quad 3928 \\
 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{Al}^3 \text{ O}^3 + 5, \quad 3828 \\
 & & \hline
 \text{Al}^2 \text{ O}^3 \text{ dosée} & = & 0, \quad 0100 \\
 \text{Al}^2 \text{ O}^3 \text{ pour } 100 \text{ cc.} & = & 0,01 \times 1000 = 10 \text{ gr.}
 \end{array}$$

Magnésie :

$$\begin{array}{rcl}
 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 6 \text{ gr.} \quad 1983 \\
 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 6, \quad 1712 \\
 & & \hline
 \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} & = & 0, \quad 0271 \\
 \text{MgO pour } 100 \text{ cc.} & = & 0 \text{ gr. } 0271 \times 0,36242 \times 100 = 10 \text{ gr. } 48.
 \end{array}$$

Acidité :

Acide Phosphorique libre :

$$\begin{array}{rcl}
 \text{NaOH} & \frac{\text{N}}{10} & = 39 \text{ cc. } 8. \\
 \text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ pour } 100 \text{ cc.} & = & 39,8 \times 0,0098 \times 100 = 39 \text{ gr.}
 \end{array}$$

Acide Phosphorique combiné bibasique :

$$\begin{array}{rcl}
 \text{SO}^4 \text{ H}^2 & \frac{\text{N}}{10} & = 28 \text{ cc. } 6. \\
 \text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ pour } 100 \text{ cc.} & = & 28,6 \times 0,0098 \times 100 = 28 \text{ gr. } 1.
 \end{array}$$

CIMENT T.

Acide Phosphorique total :

$$\begin{array}{rcl}
 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 9 \text{ gr.} \quad 9981 \\
 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 9, \quad 9259 \\
 & & \hline
 \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} & = & 0, \quad 0722 \\
 \text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ pour } 100 \text{ cc.} & = & 0,0722 \times 0,88288 \times 100 = 63 \text{ gr. } 74
 \end{array}$$

Alumine :

$$20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + 5 \text{ gr. } 3928$$

$$20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + \text{Al}^3 \text{ O}^3 + 5, \quad 3781$$

$$\text{Al}^3 \text{ O}^3 \text{ dosée} = 0, \quad 0147$$

$$\text{Al}^3 \text{ O}^3 \text{ pour } 100 \text{ cc.} = 0,0147 \times 1000 = 14 \text{ gr. } 7.$$

Chaux :

$$\text{MnO}^4 \text{ K} \frac{\text{N}}{10} = 0 \text{ cc. } 6.$$

$$\text{CaO} \text{ dosée} = 0,6 \times 0,0028 = 0,00168$$

$$\text{CaO} \text{ pour } 100 \text{ cc.} = 0,00168 \times 1000 = 1 \text{ gr. } 68.$$

Magnésie :

$$20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + 8 \text{ gr. } 9627$$

$$20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 8, \quad 9565$$

$$\text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} = 0, \quad 0062$$

$$\text{MgO} \text{ pour } 100 \text{ cc.} = 0,0062 \times 0,36242 \times 1000 = 1 \text{ gr. } 904.$$

Acidité :

PO⁴ H³ monobasique :

$$\text{NaOH} \frac{\text{N}}{10} = 27 \text{ cc. } 5.$$

$$\text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ pour } 100 \text{ cc.} = 27,5 \times 0,0098 \times 100 = 27 \text{ gr.}$$

PO⁴ H³ bibasique :

$$\text{SO}^4 \text{ H}^2 \frac{\text{N}}{10} = 36 \text{ cc. } 9$$

$$\text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ pour } 100 \text{ cc.} = 36,9 \times 0,0098 \times 100 = 36 \text{ gr. } 1.$$

Poudres des ciments au silicate

CIMENT O.

Prise d'essai : 0 gr. 9917.

Silice :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 6 \text{ gr. } 3653 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{SiO}^2 + 5, \quad 9504 \\ & & \hline \text{SiO}^2 \text{ dosée} & = & 0, \quad 4149 \end{array}$$

$$\text{SiO}^2 \text{ 0/0} = \frac{0,4149 \times 100}{0,9917} = 41 \text{ gr. } 7.$$

Alumine :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 8 \text{ gr. } 5392 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{Al}^2 \text{ O}^3 + 8, \quad 1376 \\ & & \hline \text{Al}^2 \text{ O}^3 \text{ dosée} & = & 0, \quad 4016 \end{array}$$

$$\text{Al}^2 \text{ O}^3 \text{ 0/0} = \frac{0,4016 \times 100}{0,9917} = 40 \text{ gr. } 5$$

Chaux :

$$\text{MnO}^4 \text{ K } \frac{\text{N}}{10} = 3 \text{ cc. } 2.$$

$$\text{CaO dosée} = 3,2 \times 0,0028 = 0 \text{ gr. } 0813$$

$$\text{CaO 0/0} = \frac{0,0813 \times 100}{0,9917} = 8 \text{ gr. } 5.$$

Magnésie :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 6 \text{ gr. } 3653 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 6, \quad 3113 \\ & & \hline \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} & = & 0, \quad 0540 \end{array}$$

$$\text{MgO 0/0} = \frac{0,0540 \times 100 \times 0,36242}{0,9917} = 1 \text{ gr. } 983.$$

Acide Fluorhydrique :

$$\begin{array}{r}
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + 9 \text{ gr.} \quad 8985 \\
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + \text{F}^2\text{Ca} + 9, \quad 7639 \\
 \hline
 \text{F}^2\text{Ca dosé} = 0, \quad 1346 \\
 \\
 \text{FH } 0/0 = \frac{0,1346 \times 0,51242 \times 100}{0,9917} = 6 \text{ gr. } 95.
 \end{array}$$

CIMENT P.

Prise d'essai : 0 gr. 8923.

Silice :

$$\begin{array}{r}
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + 9 \text{ gr.} \quad 8988 \\
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + \text{SiO}^2 + 9, \quad 5428 \\
 \hline
 \text{SiO}^2 \text{ dosée} = 0, \quad 3560 \\
 \\
 \text{SiO}^2 0/0 = \frac{0,3560 \times 100}{0,8923} = 39 \text{ gr. } 9.
 \end{array}$$

Acide Fluorhydrique :

$$\begin{array}{r}
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + 6 \text{ gr.} \quad 3651 \\
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + \text{F}^2\text{Ca} + 6, \quad 3242 \\
 \hline
 \text{F}^2\text{Ca dosé} = 0, \quad 0409 \\
 \\
 \text{FH } 0/0 = \frac{0,0409 \times 0,51242 \times 100}{0,8923} = 2 \text{ gr. } 3
 \end{array}$$

Acide Phosphorique total :

$$\begin{array}{r}
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + 5 \text{ gr.} \quad 9324 \\
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + \text{P}^3 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 5, \quad 9099 \\
 \hline
 \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} = 0, \quad 0225 \\
 \\
 \text{PO}^4 \text{ H}^3 0/0 = \frac{0,0225 \times 0,88288 \times 100}{0,8923} = 2 \text{ gr. } 1.
 \end{array}$$

Alumine :

$$\begin{array}{rcl}
 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 9 \text{ gr. } 8974 \\
 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{Al}^2 \text{ O}^3 + 9, \quad 7476 \\
 & & \hline
 & & \text{Al}^2 \text{ O}^3 \text{ dosée} = 0, \quad 1498 \\
 & & 0,1498 \times 100 \\
 \text{Al}^2 \text{ O}^3 \text{ 0/0} & = & \frac{\quad}{0,8932} = 16 \text{ gr. } 8.
 \end{array}$$

Glucine :

$$\begin{array}{rcl}
 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 8 \text{ gr. } 5393 \\
 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{GLO} + 8, \quad 4653 \\
 & & \hline
 & & \text{GLO dosée} = 0, \quad 0740 \\
 & & 0,0740 \times 100 \\
 \text{GLO 0/0} & = & \frac{\quad}{0,8923} = 8 \text{ gr. } 3.
 \end{array}$$

Magnésie :

$$\begin{array}{rcl}
 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 9 \text{ gr. } 8973 \\
 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 9, \quad 2536 \\
 & & \hline
 & & \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} = 0, \quad 6437 \\
 & & 0,6437 \times 100 \times 0,36242 \\
 \text{MgO 0/0} & = & \frac{\quad}{0,8923} = 26 \text{ gr.}
 \end{array}$$

Chaux :

$$\begin{array}{rcl}
 & & \text{N} \\
 \text{MnO}^4 \text{ K} & \frac{\quad}{10} & = 2 \text{ cc. } 6. \\
 & & \hline
 \text{CaO dosée} & = & 2,6 \times 0,0028 = 0 \text{ gr. } 0493 \\
 & & 0,0493 \times 100 \\
 \text{CaO 0/0} & = & \frac{\quad}{0,8923} = 5 \text{ gr. } 5.
 \end{array}$$

CIMENT Q.

Prise d'essai : 0 gr. 9883.

Silice :

$$\begin{array}{r}
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + 9 \text{ gr.} \quad 8972 \\
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + \text{SiO}^2 + 9, \quad 6917 \\
 \text{SiO}^2 \text{ dosée} = 0, \quad 2055 \\
 0,2055 \times 100 \\
 \text{SiO}^2 \text{ 0/0} = \frac{\quad}{0,9883} = 20 \text{ gr. } 8.
 \end{array}$$

Acide Fluorhydrique :

$$\begin{array}{r}
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + 8 \text{ gr.} \quad 5396 \\
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + \text{F}^2\text{Ca} + 8, \quad 4584 \\
 \text{F}^2\text{Ca} \text{ dosé} = 0, \quad 0812 \\
 0,0812 \times 0,51242 \times 100 \\
 \text{FH 0/0} = \frac{\quad}{0,9883} = 4 \text{ gr. } 2.
 \end{array}$$

Acide Phosphorique total :

$$\begin{array}{r}
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + 8 \text{ gr.} \quad 5392 \\
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 8, \quad 5207 \\
 \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} = 0, \quad 0185 \\
 0,0185 \times 0,88288 \times 100 \\
 \text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ 0/0} = \frac{\quad}{0,9883} = 1,65
 \end{array}$$

Alumine :

$$\begin{array}{r}
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + 9 \text{ gr.} \quad 8975 \\
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + \text{Al}^2 \text{ O}^3 + 9, \quad 2145 \\
 \text{Al}^2 \text{ O}^3 \text{ dosée} = 0, \quad 6830 \\
 0,0683 \times 100 \\
 \text{Al}^2 \text{ O}^3 \text{ 0/0} = \frac{\quad}{0,9883} = 69 \text{ gr. } 2.
 \end{array}$$

Chaux :

Nous n'avons pu séparer que des traces d'oxalate de calcium.

CIMENT R α

Prise d'essai : 0 gr. 9725.

Silice :

$$\begin{aligned} 20 \text{ gr.} &= \text{Creuset} + 9 \text{ gr. } 8987 \\ 20 \text{ gr.} &= \text{Creuset} + \text{SiO}^2 + 9, \quad 8733 \\ \text{SiO}^2 \text{ dosée} &= 0, \quad 0254 \\ \text{SiO}^2 \text{ 0/0} &= \frac{0,0254 \times 100}{0,9725} = 26 \text{ gr. } 2 \end{aligned}$$

Alumine :

$$\begin{aligned} 20 \text{ gr.} &= \text{Creuset} + 6 \text{ gr. } 3655 \\ 20 \text{ gr.} &= \text{Creuset} + \text{Al}^2 \text{ O}^3 + 6, \quad 3083 \\ \text{Al}^2 \text{ O}^3 \text{ dosée} &= 0, \quad 0572 \\ \text{Al}^2 \text{ O}^3 \text{ 0/0} &= \frac{0,0572 \times 100}{0,9725} = 58 \text{ gr. } 9. \end{aligned}$$

Magnésie :

$$\begin{aligned} 20 \text{ gr.} &= \text{Creuset} + 9 \text{ gr. } 8982 \\ 20 \text{ gr.} &= \text{Creuset} + \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 9, \quad 8579 \\ \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} &= 0, \quad 0403 \\ \text{MgO 0/0} &= \frac{0,0403 \times 0,36242 \times 100}{0,9725} = 1 \text{ gr. } 5. \end{aligned}$$

Chaux :

$$\begin{aligned} \text{MnO}^4 \text{ K} \frac{\text{N}}{10} &= 4 \text{ cc. } 1. \\ \text{CaO dosée} &= 4,1 \times 0,0028 = 0 \text{ gr. } 1148. \\ \text{CaO 0/0} &= \frac{0,1148 \times 100}{0,9725} = 11 \text{ gr. } 8. \end{aligned}$$

CIMENT R β

Prise d'essai : 0 gr. 9536.

Silice :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 8 \text{ gr. } 5733 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{SiO}^2 + 8, \quad 2644 \\ & & \hline \text{SiO}^2 \text{ dosée} & = & 0, \quad 3089 \\ & & \hline \text{SiO}^2 \text{ 0/0} & = & \frac{0,3089 \times 100}{0,9536} = 32 \text{ gr. } 5. \end{array}$$

Alumine :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 9 \text{ gr. } 8980 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{Al}^3 \text{ O}^3 + 9, \quad 3817 \\ & & \hline \text{Al}^3 \text{ O}^3 \text{ dosée} & = & 0, \quad 5163 \\ & & \hline \text{Al}^3 \text{ O}^3 \text{ 0/0} & = & \frac{0,5163 \times 100}{0,9536} = 54 \text{ gr. } 2. \end{array}$$

Chaux :

$$\begin{array}{rcl} \text{MnO}^4 \text{ K} \frac{\text{N}}{10} & = & 40 \text{ cc.} \\ \text{CaO dosée} & = & 40 \text{ cc.} \times 0,0028 = 0,112. \\ & & \hline \text{CaO 0/0} & = & \frac{0,112 \times 100}{0,9536} = 11 \text{ gr. } 7. \end{array}$$

Magnésie :

$$\begin{array}{rcl} 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + 9 \text{ gr. } 8988 \\ 20 \text{ gr.} & = & \text{Creuset} + \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 9, \quad 8605 \\ & & \hline \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} & = & 0, \quad 0383 \\ & & \hline \text{MgO 0/0} & = & \frac{0,0383 \times 0,36242 \times 100}{0,9536} = 1 \text{ gr. } 45. \end{array}$$

CIMENT S.

Prise d'essai : 0 gr. 9327.

Silice :

$$\begin{aligned} 20 \text{ gr.} &= \text{Creuset} + 8 \text{ gr. } 5397 \\ 20 \text{ gr.} &= \text{Creuset} + \text{SiO}^2 + 8, \quad 0405 \\ \text{SiO}^2 \text{ dosée} &= 0, \quad 4992 \\ \text{SiO}^2 \text{ 0/0} &= \frac{0,4992 \times 100}{0,9327} = 53 \text{ gr. } 5. \end{aligned}$$

Alumine :

$$\begin{aligned} 20 \text{ gr.} &= \text{Creuset} + 9 \text{ gr. } 8974 \\ 20 \text{ gr.} &= \text{Creuset} + \text{Al}^3 \text{ O}^3 + 9, \quad 5318 \\ \text{Al}^3 \text{ O}^3 \text{ dosée} &= 0, \quad 3456 \\ \text{Al}^3 \text{ O}^3 \text{ 0/0} &= \frac{0,3456 \times 100}{0,9327} = 36 \text{ gr. } 2. \end{aligned}$$

Chaux :

$$\begin{aligned} \text{MnO}^4 \text{ K} \frac{\text{N}}{10} &= 30 \text{ cc.} \\ \text{CaO} \text{ dosée} &= 30 \text{ cc.} \times 0,0028 = 0,084. \\ \text{CaO} \text{ 0/0} &= \frac{0,084 \times 100}{0,9327} = 9 \text{ gr. } 1. \end{aligned}$$

CIMENT T.

Prise d'essai : 0 gr. 9981.

Silice :

$$\begin{aligned} 20 \text{ gr.} &= \text{Creuset} + 8 \text{ gr. } 5397 \\ 20 \text{ gr.} &= \text{Creuset} + \text{SiO}^2 + 8, \quad 1405 \\ \text{SiO}^2 \text{ dosée} &= 0, \quad 3992 \\ \text{SiO}^2 \text{ 0/0} &= \frac{0,3992 \times 100}{0,9981} = 40 \text{ gr. } 2. \end{aligned}$$

Alumine :

$$\begin{array}{r}
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + 6 \text{ gr.} \quad 3653 \\
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + \text{Al}^3 \text{ O}^3 + 5, \quad 9072 \\
 \hline
 \text{Al}^3 \text{ O}^3 \text{ dosée} = 0, \quad 4581 \\
 0,4581 \times 100 \\
 \text{Al}^3 \text{ O}^3 \text{ 0/0} = \frac{\quad}{0,9981} = 45 \text{ gr. } 9.
 \end{array}$$

Chaux :

$$\begin{array}{r}
 \text{MnO}^4 \text{ K} \frac{\text{N}}{10} = 10 \text{ cc.} \\
 \text{CaO dosée} = 10 \text{ cc.} \times 0,0028 = 0,028 \\
 0,028 \times 100 \\
 \text{CaO 0/0} = \frac{\quad}{0,9981} = 2 \text{ gr. } 9.
 \end{array}$$

Magnésie :

$$\begin{array}{r}
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + 9 \text{ gr.} \quad 8981 \\
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 9, \quad 8131 \\
 \hline
 \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} = 0, \quad 0850 \\
 0,0850 \times 100 \times 0,36242 \\
 \text{MgO 0/0} = \frac{\quad}{0,9981} = 3 \text{ gr. } 1.
 \end{array}$$

Acide Fluorhydrique :

$$\begin{array}{r}
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + 8 \text{ gr.} \quad 5392 \\
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + \text{F}^2 \text{ Ca} + 8, \quad 4629 \\
 \hline
 \text{F}^2 \text{ Ca dosé} = 0, \quad 0763 \\
 0,0763 \times 0,51242 \times 100 \\
 \text{FH 0/0} = \frac{\quad}{0,9981} = 3 \text{ gr. } 9.
 \end{array}$$

Acide Phosphorique

$$\begin{array}{r}
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + 9 \text{ gr.} \quad 8925 \\
 20 \text{ gr.} = \text{Creuset} + \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 + 9, \quad 8635 \\
 \hline
 \text{P}^2 \text{ O}^7 \text{ Mg}^2 \text{ dosé} = 0, \quad 0290 \\
 0,0290 \times 0,88288 \times 100 \\
 \text{PO}^4 \text{ H}^3 \text{ 0/0} = \frac{\quad}{0,9981} = 2 \text{ gr. } 5.
 \end{array}$$

L'examen détaillé des divers résultats montre que, non seulement la quantité totale, mais aussi les proportions relatives des divers éléments, varient dans des limites assez écartées.

Pour les liquides nous avons trouvé en moyenne :

$\text{PO}^4 \text{H}^3$	72 grammes.
$\text{Al}^3 \text{O}^3$	9 grammes.
ZnO	8 grammes.
CaO	2 grammes.

Si la concentration phosphorique totale ne s'écarte guère de plus de 1/10, par contre l'indice d'acidité est très variable, passant de 1,49 (ciment O), à 0,63 (ciment T), comme le montre le tableau suivant :

Ciments	Acide phosphorique total	Acide phosphorique monobasique	Rapport $\frac{\text{PO}^4\text{H}^3 \text{ total}}{\text{PO}^4\text{MH}^3}$
O	78,75	57,4	1,49
P	78,92	75,8	1,33
Q	79,5	77	1,032
R	67,3	76,08	0,98
S	67,8	82,7	0,68
T	63,7	100,07	0,637

Dans les poudres on relève en moyenne les chiffres suivants :

SiO^2	40 grammes.
Al^3O^3	40 grammes.
CaO	10 grammes.
MgO	3 grammes.
FH	4 grammes.
PO^4H^3	2 grammes.

Le rapport $\frac{\text{SiO}^3 + \text{Al}^3\text{O}^3}{\text{CaO} + \text{MgO}}$ y est d'environ 7 à 9 en faisant

restriction d'un cas exceptionnel (ciment P). Il s'y main-

tient, par une augmentation ou une diminution d'alumine correspondant à une augmentation ou une diminution de silice. Ces résultats s'accordent difficilement avec la théorie qui envisage les poudres de ciments comme un mélange d'aluminates et de silicates. Dans ce cas où, l'alumine d'une part, la silice d'autre part, seraient indépendamment saturées par des bases, les proportions de chaux et de magnésie devraient être plus importantes.

Comme précédemment le ciment à prise lente, R β , s'est révélé plus siliceux que le ciment à prise rapide, R α , l'alumine augmentant cette fois proportionnellement à la diminution de silice.

Si la méthode de Berthelot et André nous a permis de doser l'acide pyrophosphorique dans les liquides des ciments au silicate, nous n'en avons pas tenu compte, étant donné la faible proportion de celui-ci et les variations constatées dans les résultats obtenus à différents intervalles.

Les tableaux suivants donnent la composition quantitative des ciments au silicate analysés.

Liquides des ciments au silicate

Dans les liquides nous relevons les chiffres suivants, rapportés à 100 cc. Nous les avons rangés dans l'ordre des valeurs décroissantes de leur indice d'acidité.

Ciments	PO ⁴ H ³ total	Al ² O ³	ZnO	CaO	MgO	PO ⁴ H ³ libre	PO ⁴ H ³ combiné monobasique	PO ⁴ H ³ combiné bibasique
O	78,75	6,7	3	1,9	3,914	24,1	52,54	0
P	78,9	4,7	12,2	3,9		3,07	75,85	0
Q	79,5	9,8	8,5			1,6	77	0
R	67,3	13,2				0	49,9	17,4
S	67,8	10			10,4	0	39	28,1
T	63,7	14,7		1,7	1,9	0	27	36,1

Poudres des ciments au silicate

Résultats rapportés à 100 grammes.

Ciments	FH	PO ⁴ H ³	SiO ²	Al ² O ³	GlO	CaO	MgO
O	6,95	0	41,7	40,5		8,5	1,98
P	2,3	2,1	39,9	16,8	8,3	5,5	26
Q	4,2	1,6	20,8	69,2		traces	
R _α			26,2	58,9		11,8	1,5
R _β			32,5	54,2		11,7	1,45
S			53,5	36,2		9,1	
T	3,9	2,5	40,2	45,9		2,09	3,1

Conclusions des résultats analytiques

De l'examen de tous ces résultats, il ressort que la composition des ciments dentaires varie dans une large mesure. Toutefois il apparaît que cette diversité est moindre pour les ciments au silicate les plus courants que pour les ciments au phosphate de zinc.

Au premier abord, la distinction entre ces deux groupes, s'appliquant à des types extrêmes nettement séparés, semble aisée. Les liquides, presque identiques, diffèrent surtout par la concentration phosphorique totale, généralement plus élevée dans les ciments au phosphate de zinc. La nature et les proportions de base restent sensiblement les mêmes pour les deux catégories. La caractéristique de chacun de ces groupes de ciments réside dans la composition des poudres dont l'oxyde de zinc d'une part, la silice et l'alumine d'autre part, sont les constituants essentiels. Dans l'une et l'autre de ces catégories

peuvent intervenir accessoirement la magnésie, la chaux, l'oxyde de bismuth. L'introduction du fluorure de sodium n'étant pas générale dans les poudres de ciment au silicate, ne peut être admise comme caractère distinctif.

La présence de silice dans 50 0/0 des poudres de ciments au phosphate de zinc, celle de l'alumine dans deux d'entre elles (ciments G et J), créent, qualitativement, une parenté étroite entre ces deux groupes. Les proportions de silice et d'alumine sont nettement plus importantes dans les ciments au silicate, où elles atteignent 90 0/0. Toutefois ce pourcentage est assez élevé dans certains ciments au phosphate de zinc et si, nous reportant aux tableaux précédents, nous comparons les trois analyses ci-dessous:

Ciments.	ZnO	Bi ² O ³	MgO	CaO	SiO ²	Al ² O ³	PO ⁴ H ³
F. (Phosph. de zinc).	88,2	5,3	8,5	0,6			
G. (Phosph. de zinc).	32,8	2,2	0,7	2,3	21,2	39,7	1,4
R. (Silicate)			1,45	11,6	32,5	53,6	

Nous remarquons que, dans le ciment G, la proportion d'oxyde de zinc est diminuée par rapport au ciment F, tandis que le pourcentage en silice et en alumine le rapproche du ciment au silicate R.

Par suite les classifications chimiques sont artificielles et, entre les types bien caractérisés qui servent de base aux descriptions, il existe toute une série de transitions.

CHAPITRE III.

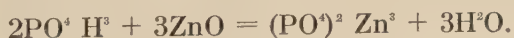
ESSAI DE THÉORIE DE LA PRISE

Dans le champ, d'ailleurs relativement restreint, de nos connaissances au sujet des ciments dentaires, le phénomène de la prise est certainement le moins connu. Dans des milieux aussi complexes, la masse évolue vers un état d'équilibre en passant par une série de transformations intermédiaires, déterminées par les actions réciproques des différents composés.

Lors même que la réaction est sensiblement terminée, les substances solides ainsi constituées peuvent encore être le siège de phénomènes, s'opérant à basse température et ne déterminant que lentement un effet appréciable. Cette hypothèse semble vérifiée par les changements de volume observés dans un laps de temps variable de quelques mois à quelques années.

A. — CEMENTS AU PHOSPHATE DE ZINC

L'orthophosphate de zinc en étant le constituant essentiel, simplifions momentanément le problème en envisageant la seule action de l'acide orthophosphorique sur l'oxyde de zinc. Dans ces conditions l'équation fondamentale de durcissement peut s'écrire



Le phosphate trizincique est susceptible de donner plusieurs hydrates cristallisés (H^2O , $4H^2O$, $5H^2O$, $6H^2O$), l'obtention de l'un d'eux est vraisemblable. Nous avons pu observer, sous le microscope, la formation d'une masse cristalline, consécutive à l'action d'une solution d'acide phosphorique sur l'oxyde de zinc.

Cette réaction est des plus faciles, comme en témoignent une grande élévation de température et le durcissement presque instantané caractérisant le mélange de l'acide phosphorique du commerce avec l'oxyde de zinc ordinaire.

Or, il est nécessaire que la combinaison de la poudre et du liquide d'un ciment dentaire se fasse beaucoup plus lentement. La manipulation des ciments nécessite en effet un temps de prise suffisant pour permettre l'exécution du travail. D'autre part, une température élevée, néfaste et douloureuse pour la pulpe dentaire, doit être évitée. Il a donc été pratiquement nécessaire de réduire l'activité de la combinaison.

Les différents facteurs pouvant influencer sur la vitesse de la réaction sont d'ordre chimique et d'ordre physique. Nous considérerons successivement :

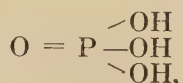
- | | | |
|-----------------------|---|-------------------------------|
| 1) Facteurs chimiques | } | a) composition du liquide |
| | | b) composition de la poudre |
| 2) Facteurs physiques | } | a) dilution du liquide |
| | | b) Etat physique de la poudre |

Bien que la vitesse des réactions chimiques soit égale-

ment réglée par la température, nous n'aurons pas à l'envisager ici, car, pratiquement, tous les ciments se manipulent à la température buccale.

Composition du liquide :

L'acide orthophosphorique, dont les trois fonctions acides sont mises en évidence dans la formule développée :



peut donner trois séries de sels. Les recherches classiques de Berthelot et Longuine (29) ont montré que les trois équivalents de base y sont combinés à des titres différents et inégaux. Cette inégalité se manifeste dans la mesure des chaleurs de neutralisation progressive, et aussi dans l'action des divers degrés de saturation de l'acide orthophosphorique sur les indicateurs colorés.

D'autre part, il résulte des travaux de Forcrand (30) que les trois oxhydriles sont identiques, mais que la neutralisation de l'un d'eux, influençant les fonctions des autres, en diminue l'acidité. En conséquence, l'aptitude réactionnelle de l'acide phosphorique diminue par l'introduction d'un seul radical métallique et devient presque nulle lorsque la substitution s'opère simultanément sur deux des oxhydriles. Les liquides des ciments dentaires sont sensiblement des solutions de phosphates monobasiques, ils présentent donc une affinité diminuée vis-à-vis des poudres basiques. Nous l'avons vérifié en faisant agir successivement, sur l'oxyde de zinc du commerce, de l'acide phosphorique, puis des solutions de phosphates. Avec l'acide phosphorique du commerce, la température

s'élève rapidement et la masse obtenue, granuleuse et dépourvue de plasticité, se solidifie presque instantanément en devenant poussiéreuse. Avec une solution de phosphates l'attaque est beaucoup moins vive et le produit plus compact, mais celui-ci est encore loin de présenter la dureté des ciments dentaires.

Composition de la poudre :

Les poudres sont rarement simples, et il y aurait lieu d'envisager la multiplicité des réactions, s'effectuant simultanément, par suite de la présence des divers oxydes de bismuth, magnésium et calcium. Toutes ces bases sont susceptibles de donner des phosphates, aussi leur action vis-à-vis de l'acide phosphorique semble parallèle à celle de l'oxyde de zinc, l'ensemble concourant à la formation de phosphates neutres.

Des essais synthétiques montrent en effet que l'allure du phénomène change peu pour des variations assez importantes dans la composition des poudres. Des additions, en différentes proportions, d'oxyde de bismuth, de chaux, de magnésie et même d'alumine, chaque mélange, bien homogénéisé, étant trituré avec une solution de phosphates, n'ont révélé aucune amélioration notable, quant à la plasticité ni quant à la dureté de la masse.

La silice, par les caractères particuliers qu'elle présente, doit apporter un élément précieux pour retarder la prise. Soit qu'elle provoque la formation de sels doubles, soit qu'elle forme des complexes, les processus de saturation deviennent ainsi bien plus longs. Nous avons pu le constater pratiquement dans l'étude des poudres D^a et D^b . D'après leur analyse, D^a renferme 6 gr. 9 de

silice et D β renferme 4 gr. 6 de silice pour 100 et nous verrons bientôt que les temps de prise sont, respectivement, 9 minutes 5 secondes pour le premier et 8 minutes 25 secondes pour le deuxième. La variété à prise la plus rapide correspond donc au ciment le moins siliceux.

Dilution du liquide :

Pour étudier l'influence de la dilution nous avons réalisé la synthèse des liquides, suivant les résultats fournis par l'analyse chimique. En dissolvant les hydrates d'alumine et de zinc, fraîchement préparés, dans l'acide phosphorique, en proportions déterminées, on obtenait des liquides contenant trop d'eau et assurant une prise trop lente au ciment.

Des essais de concentration au bain de sable ne donnaient qu'un magma cristallisé, probablement constitué de polymétaphosphates se formant, par perte d'eau et polymérisation ultérieure, à partir des orthophosphates, chauffés en solution concentrée. Cette altération est évitée si la concentration est faite par distillation, sous pression réduite, à 48° environ.

Nous avons pu ainsi obtenir des solutions dont les proportions et les concentrations étaient celles des liquides D et J. Un essai de préparation de ciment, à partir de ces solutions, témoigne d'un certain progrès, mais le produit de combinaison est encore friable.

Les renseignements analytiques sont donc insuffisants pour reproduire un ciment de composition donnée. Nous aurons à tenir compte de considérations d'un ordre tout différent et, parmi les facteurs physiques, à envisager le rôle joué par la finesse de la poudre.

Influence de l'état physique de la poudre de ciment.

A égalité de composition, la forme la plus rapide correspond à celle qui offre la matière sous le plus grand état de division.

La tamisation est ici inutile, car les poudres obtenues à partir de l'oxyde de zinc industriel, poreux et léger, sont toujours fines, contrairement aux poudres de ciments dentaires, présentant, sous le microscope, un aspect semi cristallin.

Keller ⁽⁶⁾ signale que les particules d'oxyde de zinc, condensées par calcination, sont moins attaquables et, par suite, plus résistantes à l'action des agents acides.

Nous savons en effet que les oxydes, calcinés énergiquement, donnent des produits polymérisés. C'est le cas, par exemple, de l'alumine qui devient ainsi insoluble dans les acides.

On peut de même obtenir l'oxyde de zinc sous plusieurs états, présentant des différences essentielles. L'oxydation directe du métal fournit une poudre poreuse et légère. Au contraire, Gorgen ⁽³¹⁾ a obtenu des cristaux anhydres, en plaques hexagonales, en calcinant du sulfate de zinc, et des pyramides hexagonales, souvent soudées deux à deux, en calcinant du nitrate de zinc.

Nous avons réalisé la préparation de l'oxyde de zinc en chauffant le nitrate de zinc à différentes températures.

Dès la température du four à moufle (évaluée à 950° environ par les montres de Séger), on obtient une poudre qui, mélangée à la solution de phosphates acides, donne une masse moins granuleuse, se travaillant beaucoup mieux et devenant beaucoup plus dure que le produit précédent.

L'oxyde de zinc, chauffé à 1150-1200° au four Mecker, est assez dense et forme, avec la solution de phosphates, une masse bien liée, faisant prise dans d'excellentes conditions.

Pour soumettre cet oxyde à une température plus élevée, nous avons utilisé le four à induction, mis aimablement à notre disposition par Monsieur George. Le produit obtenu à 1400° prend si lentement qu'il est inutilisable dans la pratique opératoire.

On observe donc une modification d'état, se manifestant par une diminution de l'aptitude réactionnelle, et il semble que la température optima de préparation de l'oxyde de zinc est de 1150° à 1200°.

La magnésie présente des propriétés analogues. Suivant Knapp ⁽³²⁾, la magnésie légère se combine rapidement, en donnant une masse poreuse. La magnésie anhydre, préparée à partir du chlorure de magnésium calciné, absorbe l'eau lentement et sans développement de chaleur, en produisant une masse pierreuse et plus dure que le marbre. La magnésie obtenue par calcination du carbonate est une poudre dont la densité varie, suivant le degré de calcination qu'elle a subi, de 3,2 environ jusqu'au maximum de 3,65, après fusion au four électrique.

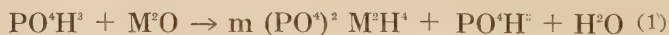
La polymérisation de ces oxydes n'a pas pour seul effet de réduire l'aptitude réactionnelle. Sur les molécules ainsi condensées l'attaque n'est que superficielle et on peut voir, sous le microscope, des particules d'oxyde de zinc interposées entre les cristaux de phosphate, le tout constituant un système solide, plus résistant qu'un simple enchevêtrement de cristaux.

Cela seul expliquerait l'appellation de « ciments à l'oxyphosphate de zinc » qui a prévalu jusqu'ici. Cependant, le terme d'oxysels étant réservé à des composés bien définis et non aux mélanges hétérogènes dont c'est ici le cas, il nous a semblé plus rationnel de les grouper sous le nom de ciments au phosphate de zinc. Le terme d'oxyphosphates étant classique en art dentaire, on peut à la rigueur le conserver, à condition de ne pas le prendre dans son sens chimique littéral.

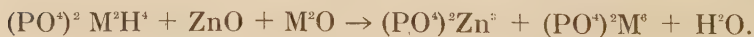
Combinaison du liquide et de la poudre.

En tenant compte de ces diverses considérations, l'équation initiale n'est que la représentation théorique d'un phénomène beaucoup plus complexe, dont nous résumons les différentes phases:

1° Une neutralisation partielle, réalisée dans le liquide même et limitée à la première fonction acide, a déterminé tout d'abord la formation de phosphates monobasiques, plus ou moins mélangés d'acide phosphorique libre.



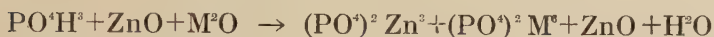
2° La deuxième et la troisième acidité de l'acide phosphorique ayant des chaleurs de neutralisation inférieures à celle de la première acidité, on conçoit que la vitesse de réaction sur les oxydes métalliques, mis en présence de phosphates monobasiques, sera beaucoup plus lente.



Au contact de l'eau ces phosphates donnent des hydrates cristallisés.

(1) m est monovalent.

3° L'attaque de l'oxyde de zinc, et peut-être celle de la magnésie, n'étant jamais complètes, la réaction globale peut s'écrire :



Cette réaction n'est d'ailleurs applicable qu'après un temps de contact plus ou moins prolongé. La quantité de combinaison qui se produit est une fonction croissante du temps qui va vers une limite et, à la période de durcissement proprement dite, succède une période pendant laquelle les masses deviennent de plus en plus pierreuses et résistantes.

Détermination de la durée de la période de durcissement :

Pour la mesurer nous avons calculé le temps qui s'écoule entre le commencement du malaxage et le moment où, un instrument pointu, appliqué avec une pression très modérée, ne laisse plus sur la pâte une empreinte à peine visible. Les conditions buccales étaient sensiblement réalisées en plaçant les boulettes dans une étuve maintenue à 37°.

Bien qu'empirique, car elle porte sur des grandeurs sans définition rigoureuse, cette mesure est cependant suffisante pour permettre une comparaison entre les différents ciments.

Ciments	A	B	C	1 x	D ₁	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
Temps de prise en minutes	4'	5'	9'	9'55"	8'25"	8'	9'	8'50"	8'25"	8'30"	8'40"	7'30"	6'	8'35"	9'30"

Pratiquement la prise est terminée en six à dix minutes. Les ciments A et G, prenant en 4 et 6 minutes, sont

des ciments provisoires et leurs liquides de simples solutions d'acide phosphorique.

Cependant les réactions doivent se poursuivre dans la masse durcie. Certains auteurs, Palazzi ⁽¹⁸⁾ entre autres, le démontrent en précipitant le phospho-molybdate d'ammoniaque dans de l'eau ayant lavé une boulette de ciment quelques heures après le malaxage. Ils concluent à la présence d'acide phosphorique libre dans le mélange.

Une réaction extrêmement sensible, due à Denigès ⁽³³⁾, a mis en évidence la présence d'ions phosphoriques dans les liquides ayant baigné des boulettes de ciment, huit heures après la prise. On mélange 5 cc. d'eau, quelques gouttes de molybdate à 10 0/0, quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré et une ou deux gouttes de protochlorure d'étain. L'addition d'une solution de phosphates produit une teinte bleue, cette matière colorante est soluble dans l'éther.

Cet essai, de même que la précipitation de phosphomolybdate, montrent, quand ils deviennent négatifs, que tout l'acide phosphorique est à l'état de phosphate insoluble dans l'eau. Ils ne témoignent pas de la présence d'acide phosphorique libre.

Par l'emploi combiné des indicateurs colorés, nous avons mis en évidence le degré de saturation de l'acide phosphorique dans le mélange. Douze boulettes de ciment C furent, à des intervalles de vingt-quatre heures, broyées et traitées par l'eau. L'absence d'acide phosphorique libre est manifeste car ces solutions étaient sans action sur l'hélianthine. L'acidité vis-à-vis de la phta-

léine, disparaissant par l'addition d'une seule goutte de soude décinormale, nous permet de conclure à la présence de phosphates bibasiques.

Cependant, le mélange de ces divers phosphates acides peut parfaitement réagir sur les oxydes en excès, en donnant des sels de plus en plus basiques, ce qui expliquerait les changements de volume, étudiés par Rawitzer (16) et Proëll (14), et fréquemment observés après les obturations au phosphate de zinc.

Action de l'acide pyrophosphorique :

Malgré une transformation progressive en acide orthophosphorique, déterminant sa disparition dans les liquides vieillis, l'action de l'acide pyrophosphorique mérite d'être envisagée.

Acide tétrabasique, il possède quatre fonctions acides, et la saturation de l'un des oxhydriles ne semble pas influencer l'acidité des oxhydriles voisins. Il a cependant une tendance plus marquée à donner les phosphates bibasiques et tétrabasiques.

Cela permet de prévoir, dans le liquide même, la formation de pyrophosphates monozinciques ou bibasiques, correspondant à $P^2 O^7 M^2 H^2$, se transformant en pyrophosphates bizinciques ou tétrabasiques $P^2 O^7 M^4$, par addition de la poudre de ciment.

Le pyrophosphate bizincique est également capable de cristalliser en donnant $P^2 O^7 Zn^2 + 1,5 H^2O$ (34).

Mais l'hydratation de l'acide phosphorique, s'opérant dès la température ordinaire, est applicable à ses sels qui tendent à donner des orthophosphates. Nous pouvons supposer une transformation analogue et progressive dans la masse durcie des ciments. L'eau de cristal-

lisation des différents phosphates fournirait vraisemblablement l'eau nécessaire à cette transformation. L'eau indispensable pour la cristallisation serait ensuite empruntée au milieu ambiant. Cette hypothèse expliquerait peut-être la désagrégation des ciments en milieu sec.

CIMENTS AU SILICATE

Le mécanisme de la prise des ciments au silicate est aussi obscur que la connaissance des combinaisons existant déjà dans les poudres. Il a été fort discuté et de nombreuses hypothèses ont été proposées pour l'expliquer.

L'acide phosphorique pourrait détruire la combinaison, s'associer aux bases en donnant des phosphates et libérant de la silice, telle est l'opinion du D^r Vogt (3). La proportion de base étant insuffisante pour saturer l'acide phosphorique, l'excès d'acide, se combinant à la silice ainsi libérée, formerait un des phosphates de silice (combinaison analogue aux composés cristallisés, P^2O^5 , SiO^2 , obtenus par Hautefeuille (35) à partir de l'acide métaphosphorique et de la silice). Mais, comme il nous a fallu un contact prolongé et chaud avec l'acide chlorhydrique concentré pour détruire les silicates contenus dans les poudres de ciment, il semble inadmissible que les solutions de phosphates monobasiques, correspondant à une fonction acide faible, puissent provoquer cette décomposition.

En présence d'un mélange d'aluminates et de silicates, l'acide phosphorique, n'attaquant que l'aluminate, donnerait du phosphate d'alumine et des phosphates alcalino-terreux, les silicates restent inaltérés.

Enfin, si l'on admet l'existence d'un complexe silico-aluminique, l'acide phosphorique pourrait le respecter et s'y associer



Ces phosphosilico-aluminates ne constitueraient pas une exception chimique, des combinaisons analogues, les sulfosilico-aluminates, ayant été isolées par Deval ⁽³⁶⁾.

Les formules proposées restent toujours très hypothétiques et il ne nous est pas possible de poser une équation chimique. Il existe incontestablement des bases combinées à la silice, mais en faible quantité. Par suite, dans quelle mesure le terme de ciments au silicate est-il justifié? La plupart des auteurs se sont gardés d'en proposer une définition chimique.

Il s'agirait peut-être de ciments au phosphate d'alumine (ce qui justifierait leur grande résistance), dont la prise est retardée par la présence de silice, agissant comme corps inerte, abstraction faite de son action notable sur la transparence du produit considéré.

Les mêmes facteurs que pour les ciments au phosphate de zinc contribuent à régler la vitesse de la prise.

1° *Composition et concentration du liquide.*

Certains auteurs admettent que les liquides des ciments au silicate sont plus acides que les liquides de ciments au phosphate de zinc, malgré une concentration et un indice d'acidité inférieurs. Cela tiendrait à une dissociation en ions, accrue avec la dilution. Cette théorie, étudiée par Kulka, fut reprise par Palazzi ⁽¹⁸⁾, qui conclut au degré d'ionisation plus grand des liquides de ciments au silicate.

W. et D. Asch ⁽¹⁴⁾ ont détruit cette hypothèse en se basant sur la détermination du coefficient de conductivité au moyen du procédé d'Oswald.

Nous avons, nous-mêmes, déterminé la concentration en ions hydrogène, d'un échantillon de liquide de ciment au phosphate de zinc (ciment C) et d'un échantillon de liquide de ciment au silicate (ciment O). Ces liquides, très acides, étaient dilués au 1/10.000 avec de l'eau bidistillée.

Pour le ciment C (contenant 92 grs, 92 d'acide phosphorique total et 43 gr. 33 d'acide phosphorique libre) le P_H était 3,4. Pour le ciment O (contenant 78 gr. 75 d'acide phosphorique total et 24 gr. d'acide phosphorique libre), le P_H était 3,6. Il apparaît donc que, dans le cas étudié, le liquide de ciment au phosphate n'est pas notablement plus acide que le liquide de ciment au silicate.

2° Composition et finesse de la poudre :

Les additions faites aux poudres ne semblent avoir d'importance que dans le cas particulier de la silice. Les ciments R^α et R^β ont un temps de prise passant de 11 minutes 25 secondes à 13 minutes 30 secondes pour des proportions de silice s'élevant de 26 gr. 2 à 32 gr. 5 0/0.

Comme pour les ciments au phosphate de zinc, et pour les mêmes raisons, la vitesse de prise sera réglée par la finesse des particules. Cependant, dans le cas des ciments au silicate, il nous a semblé que l'aptitude réactionnelle dépendait essentiellement de la proportion de silice, et accessoirement de la composition et de la concentration du liquide, et de la finesse de la poudre.

Il paraît très probable que la vitesse de prise est aussi

réglée par l'état de la silice, suivant qu'elle a été plus ou moins calcinée. En effet, Hautefeuille et Margothet, en mélangeant de l'acide métaphosphorique et de la silice, ont constaté que la combinaison est immédiate si la silice a été simplement desséchée, elle ne s'effectue que lentement avec la silice calcinée à haute température.

De cette proportion élevée de silice doit résulter une prise ralentie, comparativement à celle des ciments au phosphate de zinc. C'est en effet ce qui se produit.

Détermination de la période de durcissement.

Les vitesses de prise, pour les sept ciments analysés, étaient les suivantes:

Ciments	O	P	Q	R ^a	R ^β	S	T
Temps en minutes	12'30"	13'	10'	11'25"	13'30"	14'	13'

La réaction de Denigès ⁽³³⁾ étant encore positive dans l'eau ayant baigné les boulettes de ciment au silicate, douze heures après le malaxage, nous avons fait des essais toutes les vingt-quatre heures. Ce n'est qu'après cinq ou sept jours que l'eau ne dissout plus de phosphates. Il n'y a pas d'acide phosphorique libre car ces solutions sont alcalines en présence d'hélianthine.

Des changements de volume, preuve de réactions chimiques dans les ciments durcis, ont été également observés, mais, à ce sujet, les différents auteurs ne sont pas d'accord. Rawitzer ⁽¹⁶⁾ considère que la contraction est définitive après vingt-quatre heures, tandis que Proëll

CHAPITRE IV

APPLICATION A L'ÉTUDE DE L'ACTION NOCIVE DES CIMENTS AU SILICATE SUR LA PULPE DENTAIRE

L'action nocive des ciments au silicate sur la pulpe dentaire est un fait généralement admis, confirmé par les recherches anatomiques et radiographiques de différents auteurs.

Ces altérations peuvent être d'ordre physico-pathologique, la théorie mécanique et la théorie infectieuse seront envisagées par la suite. On leur accorde plus souvent une origine chimico-toxique. Les résultats de nos analyses nous permettent d'aborder ce dernier problème.

La présence d'impuretés pourrait déterminer des influences pathologiques. On a souvent accusé l'arsenic et l'acide chlorhydrique. La théorie arsenicale compte de nombreux partisans, elle serait en effet logique, tant au point de vue toxique, la pulpe étant très sensible à ce poison, qu'au point de vue chimique, l'arsenic étant une impureté des plus répandues.

Aucune des analyses spectrographiques n'avait révélé la moindre trace d'arsenic, mais, comme il n'y est pas d'une sensibilité extrême, nous l'avons recherché d'autre part avec le réactif de Bougault, sensible au 1/100 de

milligramme. Les liquides de ciments dentaires et les solutions chlorhydriques des poudres étant additionnés d'un volume égal de réactif hypophosphoreux, puis d'une goutte d'iode décínormal, nous n'avons jamais obtenu la coloration jaune, caractéristique de l'arsenic, en chauffant le mélange au bain-marie. Nous sommes portés à croire que cette théorie provient soit d'erreurs d'interprétation, soit d'un réactif mal préparé.

On a également incriminé l'acide chlorhydrique, provenant de la fabrication de l'acide phosphorique. Nous avons recherché chimiquement l'acide chlorhydrique, peu sensible à l'analyse spectrale, par la réaction du chlorure d'argent, insoluble dans l'acide azotique, soluble dans l'ammoniaque.

Ces essais furent négatifs, tant sur les ciments au silicate que sur les ciments au phosphate de zinc.

Parmi les éléments constitutifs des ciments au silicate, susceptibles de provoquer la nécrose pulpaire, Rawitzer avait accusé le glucinium. L'extrême rareté du glucinium dans les ciments au silicate, comparativement à la fréquence des nécroses pulpaires, élimine a priori cette hypothèse.

La causticité de ces acides pour les tissus organiques permettrait, comme on le fait, d'attribuer cette action nécrosante à la présence d'acide phosphorique libre. Les processus de saturation semblent, en effet, plus longs pour les ciments au silicate que pour les ciments au phosphate de zinc, et les expériences toutes récentes de Palazzi (18) ont soutenu cette théorie de l'acide phosphorique libre. Mais nous ne pouvons leur accorder que peu de valeur car, nous l'avons vu, la précipitation du phos-

phomolybdate d'ammoniaque témoigne autant de la présence de phosphates solubles que de la présence d'acide phosphorique libre.

L'absence d'acide phosphorique a d'ailleurs été mise en évidence par l'alcalinité, vis-à-vis de l'hélianthine, du produit de combinaison, dès la manipulation. Il semble difficile d'accorder aux phosphates acides, dont nous avons déterminé la présence, quelque temps après la prise, dans les ciments au silicate, une action toxique dont les ciments au phosphate de zinc, contenant également des phosphates acides, sont absolument dépourvus.

La toxicité du fluor a été envisagée par Daïma (17) sans grand résultat. La silice est supposée inoffensive et, jusqu'à présent, on n'a pas pensé que leurs combinaisons complexes pouvaient avoir une action néfaste sur la pulpe. Le fluosilicate de sodium est cependant très toxique, comme l'ont établi les observations de M. Sommelet (37) ; or le fluor est fréquent dans les ciments au silicate où il est presque toujours accompagné de sodium. Des recherches dans ce sens éclairciraient peut-être un problème si longuement discuté.

Nous avons signalé les causes physico-pathologiques. La pénétration des bactéries à travers le ciment n'existe pas. Dans des tubes de ciment (coulés dans un moule en cire, obtenu par le moulage extérieur et intérieur d'un petit tube à essai) nous avons placé du bouillon stérile. L'extrémité fermée du tube plongeait dans un bouillon infecté. Le tout étant porté à l'étuve à 37° on n'observait aucun développement de bactéries, même après 15 jours, dans le bouillon stérile.

La pénétration bactérienne pourrait encore être provoquée par le retrait. En effet, des dents étant cimentées et placées dans une solution colorée, la couleur pénètre autour des obturations. Mais, si Proëll⁽¹⁶⁾ admettait le caractère infectieux de la nécrose pulpaire, les récents travaux de Palazzi⁽¹⁸⁾ ont démontré l'absence de micro-organismes dans les foyers pulpaires.

CONCLUSION

Au cours de ce travail, l'analyse d'un certain nombre de ciments au phosphate de zinc et au silicate nous a permis de mettre en évidence, d'une part l'hétérogénéité de chacun de ces groupes, d'autre part l'empiètement, au point de vue chimique, de ces deux groupes l'un sur l'autre. Nous admettrons néanmoins la grande division de ces produits en ciments au phosphate de zinc et en ciments au silicate, attachant à la translucidité, caractéristique de ces derniers, une importance de premier ordre.

Les ciments dits à l'oxyphosphate sont essentiellement constitués de phosphate de zinc, et les ciments dits au silicate seraient théoriquement formés de phosphate d'alumine. Ils ne devraient leur différenciation qu'à l'existence concomitante de silicates leur donnant un aspect opalin.

L'étude de la prise nous a conduit à envisager l'état physico-chimique de la poudre qui joue un rôle prépondérant à l'égard de la valeur et de la qualité du produit final, rôle d'autant plus important que l'analyse chimique ne permet pas, en général, d'y faire une distinction.

A la suite de nos observations sur le temps de prise, il est indéniable que, dès le gâchage, puis pendant le durcissement ultérieur, une proportion croissante d'acide phosphorique se combine pour n'être ensuite neutralisée

que par une très lente saturation. Cette présence de phosphates, plus ou moins acides, expliquerait peut-être l'action nécrosante des ciments au silicate dont la prise est très lente. L'action toxique pourrait d'ailleurs être due aux composés fluorés.

Nous ne nous dissimulons point que notre effort n'a pas atteint pleinement le but vers lequel il tendait, notre travail est sans doute imparfait sur bien des points. Il n'en réalise pas moins une tentative qui nous a paru opportune. Si la chimie n'est pas l'unique critérium de la préparation des ciments, elle est, et restera toujours, l'aide indispensable d'une industrie qui est loin d'être arrivée à la perfection.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) **Fletcher.** — E. P. 1878.
- 2) **Ames.** — *Dent. Summary*, Octobre 1906. — *Dent. Register*, Janvier 1912.
- 3) **D' Vogt.** — Les Ciments à base de silice. *Odontologie*, Mai 1922.
- 4) **Lassieur.** — Étude sur les ciments dentaires. *Odontologie* N° 12. Déc. 1923.
- 5) **Niles.** — *Dent. Cosmos*, 1883.
- 6) **Keller.** — Causes spécifiques de la désagrégation des Ciments à l'oxyphosphate. *Dent. Review*, Février 1908.
- 7) **Jung.** — *Die Zahzemente Zahnarz Ruschom*, 1904 Nr 45 u 47.
- 8) **Apfeldstad.** — Ciments au silicate (*Dent. Zahn Wochen*, 1906).
- 9) **Laurenz.** — Les Ciments au silicate (*Laboratoire*, 20 Janvier 1907).
- 10) **Dreschfeld.** — Chimie des ciments translucides (*Brit. Dent. Journ.*, Octobre 1907).
- 11) **Proëll.** — Étude théorique et pratique sur les ciments et autres matières d'obturation.
- 12) **D. et W. Asch.** — Die silicate in chemischen und technischen Beziehung.
- 13) **Kulka.** — Ciments au silicate (*Deut. Zahn Ztg*, 1909, N° 2 et 3).
- 14) **Proëll.** — Recherches expérimentales sur les causes de mortification de la pulpe par les obturations au silicate (*Deut. Monatsch für Zahn*, Février 1913).
- 15) **Abraham.** — (*Deut. Monatsch für Zahn*, Juillet 1912).
- 16) **Rawitzer.** — Chimie des ciments au Silicate (*Deut. Monatsch für Zahn*, Avril 1909).
- 17) **Daïma.** — Nouvelle contribution à l'étude des causes de la destruction lente de la pulpe dentaire par les obturations à base de silicate (1922).

- 18) **Palazzi.** — Sur les altérations de la pulpe dentaire par rapport aux obturations de ciment au silicate. (*La Semaine Dentaire*, Janv.-Fév.-Mars 1925).
- 19) **Gobendi. J.** — *Soc. Chim.* 1912.
- 20) **Balarew.** — *Bull. Soc. Chim.*, t. p. 1921.
- 21) **Berthelot et André.** — *C. R. Ac. Sc.*; 123 et 773 et t. 124 p. 260.
- 22) **Brodhuist.** — *Ondotologie*, 1905.
- 23) **Felschow.** — *B. F.* 1890.
- 24) **Crouze.** — *B. F.* 385262.
- 25) **Abraham.** — *Deutsch. Monatsch für Zahn* (Juillet 1912).
- 26) **Parsons et Barnes.** — *Zeit. Anorg. Chem.*, t. 46, 1907.
- 27) **Fabre.** — Sur une cause d'erreur fréquente dans le dosage du calcium du sang. (*C. R. Soc. Biol.*, t. 96 p. 1127, 1924).
- 28) **Canals.** — Thèse de Doctorat ès Sciences physiques, Paris 1922, p. 58.
- 29) **Berthelot et Longuine.** — *Ann. Phys. Ch.* 3^e série, t. 9, 1876).
- 30) **Forcrand.** — Sur la valeur thermique des trois fonctions de l'acide orthophosphorique et sur sa constitution *C. R. Ac. Sc.*, t. 115, p. 160.
- 31) **Pascal.** — Recherches sur les métaphosphates. *Bull. Soc. Chim.*, t. 33, p. 1611, 1922.
- 32) **Gorgen.** — Production artificielle de la zincite (*Bull. Soc. Chim.*, t. 47, p. 147, 1887).
- 33) **Deniges.** — *C. R.*, t. 171, 1920.
- 34) **Knapp.** — *Dingl. Polyt. Journ.*, 1871, p. 518).
- 35) **Stromeyer.** — *J. Chem. Ph. Schweig*, 58, 129, 1883).
- 36) **Hautefeuille et Margothet.** — *C. R. XCVI*, p. 1052, 1883).
- 37) **Deval.** — Note sur la composition du sulfoaluminate de chaux. *Soc. Enc. Ind. Nat.* 1900, t. I, p. 49.
- 38) **Sommelet.** — Sur un cas d'intoxication mortelle par le fluosilicate de sodium. *B. S. P.*, 1923, p. 211.

Vu: le Président de Thèse,

Guerbet.

Vu: le Doyen,

Radais.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Lapie.

PLANCHE II

C Fe P Ch
| | | |

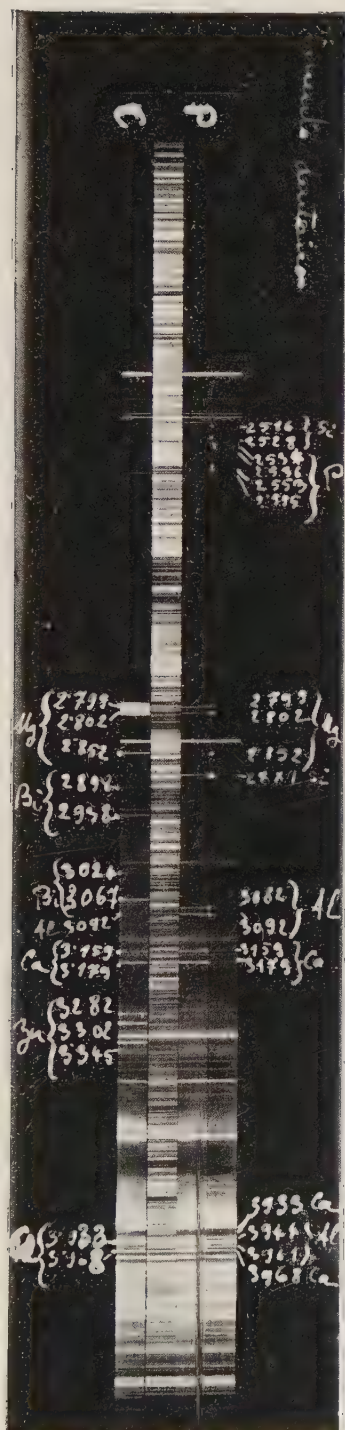


Figure 3

Fe D α D β Fe E Ch
| | | | |



Figure 4

PLANCHE I

Fe E O Fe J Ch
| | | | | |

O Fe C Ch
| | | |

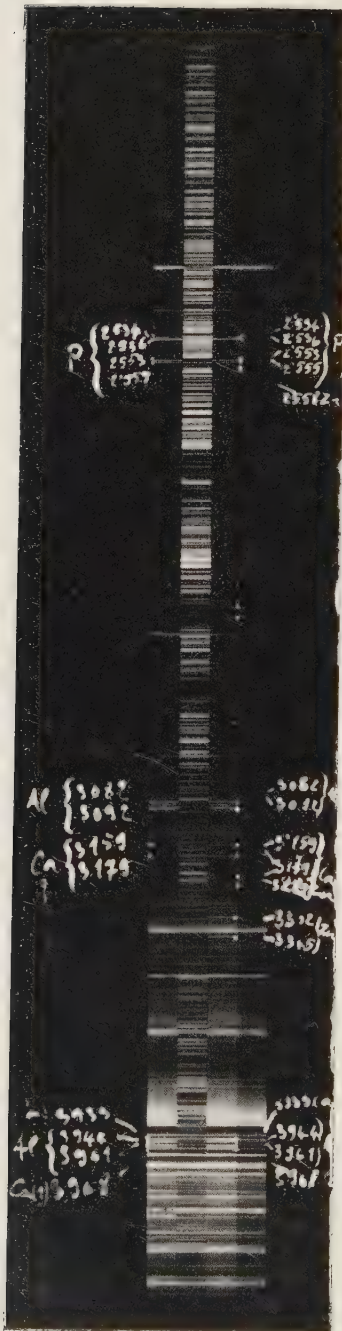


Figure 1

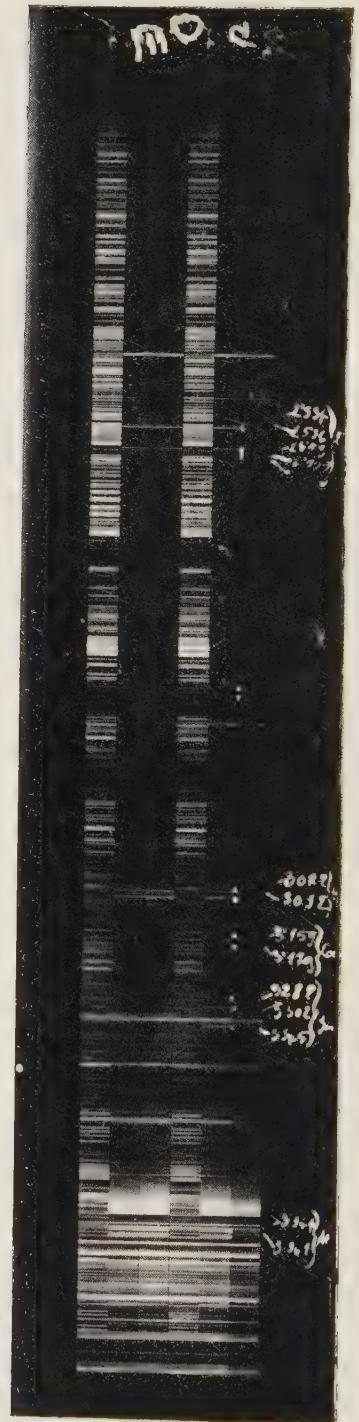


Figure 2

LÉGENDE

FIGURE I.

O Ciment O.
Fe Fer.
C Ciment C.
Ch Charbons

FIGURE III.

C Ciment C.
Fe Fer.
P Ciment P.
Ch Charbons.

FIGURE II.

Fe Fer.
E Ciment E.
O Ciment O.
Fe Fer.
J Ciment J.
Ch Charbons.

FIGURE IV.

Fe Fer.
Da Ciment Da.
D β Ciment D β .
Fe Fer.
Ch Charbons.

RAIES DE GRANDE SENSIBILITE DANS LES SPECTRES DE DISSOCIATION DE QUELQUES CIMENTS DENTAIRES

Silicium	2516	—	2528	—	2881
Phosphore	2534	—	2536	—	2553 — 2555
Magnésium	2795	—	2802	—	2852
Bismuth	2898	—	2938	—	3024 — 3067
Aluminium	3082	—	3092	—	3944 — 3961
Calcium	3159	—	3179	—	3933 — 3968
Zinc	2558	—	3282	—	3302 — 3345

NEVERS
IMP. CHASSAING ET FILS